I.

Beiträge zur Kenntnis primärer Alkohole der Terpenreihe und der Carvoximderivate.

II.

Über den Einfluss der negativen Reste auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

vorgelegt von

Ernst Busolt
aus Kiel.

ACAD LIBRARY BIEL

Göttingen 1909
Druck der Dieterichschen Universitäts-Buchdruckerei
(W. Fr. Kaestner).

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und F. Fichter.

Basel, den 16. Februar 1909.

Prof. A. Hagenbach,
Dekan.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Univ.-Prof. Dr. H. Rupe

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546714_0144

Inhaltsverzeichnis.

Erster Hauptteil.

Über einige primäre Alkohole der Terpenreihe und über Carvoximderivate.

Seite

A. Theoretischer Teil 1

B. Experimenteller Teil 10

Abschnitt I.

Über Versuche, einen primären Alkohol mittels der Grignardschen Reaktion aus Menthol darzustellen . . . 10

Abschnitt II.

Über die Darstellung des Pulegenalkohols 13

a) Darstellung der Pulegensäure 14

b) Darstellung des Pulegensäureäthylesters 15

c) Darstellung des Pulegenalkohols 15

Abschnitt III.

Zur Darstellung des Teresantalols 18

a) Darstellung des Teresantalsäuremethylesters . . 18

b) Darstellung des Teresantalsäureäthylesters . . . 19

c) Darstellung des Teresantalols 21

d) Darstellung des n-Buttersäureteresantalylesters . 23

Abschnitt IV.

Zur Darstellung des Pineols 24

Abschnitt V.

Über einige Derivate des r-Carvoxims 27

1. Darstellung des r-Carvoxims 27

2. Methode zur Herstellung der Carvoximverbindungen 28

Seite

3. Die r-Carvoximverbindungen 29
a) Acetyl-r-carvoxim 30
b) α-Bromisobuttersäure-r-carvoxim 31
c) Versuche, das Methacrylsäure-r-carvoxim darzustellen 32
d) Benzoyl-r-carvoxim 35
e) Zimmtsäure-r-carvoxim 36
f) α-Phenylzimmtsäure-r-carvoxim 38
g) α-Phenylhydrozimmtsäure-r-carvoxim 39
h) Diphenylpropionsäure-r-carvoxim 41

Zweiter Hauptteil.

Über den Einfluss der negativen Reste auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen.

A. Theoretischer Teil 44

Abschnitt I.

Ergebnisse der optischen Untersuchungen 44

Abschnitt II.

Zur Synthese der Diphenylacrylsäure (β-Phenylzimmtsäure), der β-Methylzimmtsäure, der Äthylphenylessigsäure . 60
Diphenylacrylsäure (β-Phenylzimmtsäure) 60
β-Methylzimmtsäure 64
Äthylphenylessigsäure 67

B. Experimenteller Teil 70

Abschnitt I.

§ 1. Methode zur Darstellung der Menthylester . . 70

Abschnitt II.

Menthylester der Zimmtsäurereihe 73
§ 2. Darstellung des Zimmtsäurementhylesters . . 73
§ 3. Darstellung des Hydrozimmtsäurementhylesters 77
§ 4. Darstellung des α-Phenylzimmtsäurementhylesters 79
§ 5. Darstellung des α-Phenylhydrozimmtsäurementhylesters 83
§ 6. Darstellung des Diphenylacrylsäurementhylesters (β-Phenylzimmtsäurementhylester) 85

Seite

Über die Darstellung der Diphenylacrylsäure 85
1. Versuche zur Kondensation von Benzophenon mit Malonsäure 85
2. Darstellung der Diphenylacrylsäure durch Kondensation von Benzophenon mit Bromessigsäureäthylester 86
a) Äthylester der β-Oxy-β-phenylhydrozimmtsäure 87
b) β-Oxy-β-phenyl-hydrozimmtsäure 88
c) β-Phenylzimmtsäure 90
d) Oxydation der β-Phenylzimmtsäure 92
§ 7. Darstellung des Diphenylpropionsäurementhylesters 94
§ 8. Darstellung des α-Methylzimmtsäurementhylesters 97
§ 9. Darstellung des α-Methylhydrozimmtsäurementhylesters 100
§ 10. Darstellung des β-Methylzimmtsäurementhylesters 102
Über die Darstellung der β-Methylzimmtsäure . . 102
a) Äthylester der β-Methylzimmtsäure 102
b) β-Methylzimmtsäure 103
§ 11. Darstellung des β-Methylhydrozimmtsäurementhylesters 106
a) Darstellung der β-Methylhydrozimmtsäure . . 106
§ 12. Darstellung des Phenylpropiolsäurementhylesters 111
a) Über die Darstellung der Phenylpropiolsäure 111
Tabelle der dargestellten Menthylester der Zimmtsäurereihe 115

Abschnitt III.

Menthylester der Phenylessigsäurereihe 116
§ 13. Darstellung des Phenylessigsäurementhylesters 116
§ 14. Darstellung des Atropasäurementhylesters . . 119
Über die Darstellung der Atropasäure 119
1. Versuche, durch Anlagerung von Blausäure an Acetophenon Atropasäure darzustellen . . . 119
§ 15. Darstellung des Hydratropasäurementhylesters 129
§ 16. Darstellung des Methylatropasäurementhylesters 131
Über die Darstellung der Methylatropasäure . . 131
§ 17. Darstellung des Äthylphenylessigsäurementhylesters 136
Über die Darstellung der Äthylphenylessigsäure . 136
Tabelle der dargestellten Menthylester der Phenylessigsäurereihe 141

Seite

Abschnitt IV.

Menthylester der Fettsäurereihe 142
§ 18. Darstellung des Crotonsäurementhylesters . . 142
§ 19. Darstellung des n-Buttersäurementhylesters . . 146
§ 20. Darstellung des Methacrylsäurementhylesters . 148
Darstellung des α-Bromisobuttersäurementhylesters 149
§ 21. Darstellung des Isobuttersäurementhylesters . 153
§ 22. Darstellung des Angelicasäurementhylesters . 155
§ 23. Darstellung des Methyläthylessigsäurementhylesters 158
§ 24. Darstellung des Dimethylacrylsäurementhylesters 160
§ 25. Darstellung des Isopropylessigsäurementhylesters (Isovaleriansäurementhylester) 163
Tabelle der dargestellten Menthylester der Fettsäurereihe 167

Erster Hauptteil.

Über einige primäre Alkohole der Terpenreihe und über Carvoximderivate.

A. Theoretischer Teil.

Seit einigen Jahren ist im hiesigen chemischen Institut der Einfluß der Doppelbindung auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Körper studiert[1]) und zum Gegenstande erfolgreicher Untersuchungen gemacht worden. Als optische aktive Substanz ist Menthol benutzt, ein zyklischer sekundärer Alkohol, der sich wegen seines guten Drehungsvermögens im allgemeinen als sehr geeignet erwies. Allerdings gestaltete sich die Herstellung der Ester durch Einwirkung der Säurechloride auf das Menthol recht unvorteilhaft, einerseits durch die umständliche und in vielen Fällen auch sehr schwierige, oft unmögliche Darstellung der Chloride[2]), die bei den ungesättigten Säuren leicht chlorhaltige Ester liefern, andererseits durch die Bildung von Phosphorsäureestern[3]).

Da nun die vorliegende Arbeit unternommen wurde, um den Einfluß der Doppelbindung zu erforschen, so

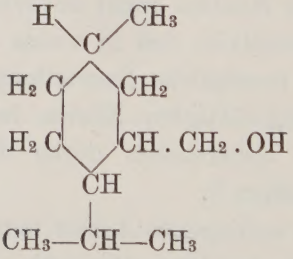
1) Rupe, Ann. d. Chem. **327**. 156.
2) Rupe, Ann. d. Chem. **327**. 169.
3) Münter, Diss. Basel. 1904, S. 37.

erschien es wünschenswert jene Mängel durch die Darstellung eines primären optisch stark aktiven Alkohols zu beseitigen.

Von der Benutzung des optischen aktiven Amylalkohols als aktive Substanz mußte deshalb abgesehen werden, weil die spezifische Drehung aller seiner Ester, wie Walden[1]) und Goldschmidt[2]) gezeigt haben, eine geringe ist, so daß sich die Fehler recht bemerkbar machen würden. So variiert die spezifische Drehung aller Amylester nur zwischen 1,25° und 9,34°. Ferner würde auch der Einfluß der doppelten Bindung nicht recht hervortreten und kaum eine Schlußfolgerung gestatten: Wie zum Beispiel bei folgenden Estern:

1) n-Buttersäureamylester $[\alpha]_D = +2{,}81^0$
   Krotonsäureamylester $[\alpha]_D = +4{,}24^0$ } $d = 1.34^0$
2) Isobuttersäureamylester $[\alpha]_D = 3{,}10^0$
   Methacrylsäureamylester $[\alpha]_D = 3{,}51^0$ } $d = 0.41^0$.

Ich versuchte also zunächst Menthylbromid bezw. -chlorid nach Grignard[3]) mit Magnesium umzusetzen und auf das Umsetzungsprodukt Formaldehyd bezw. Benzaldehyd einwirken zu lassen. Mit dem Aldehyd wollte ich den primären optisch aktiven Alkohol



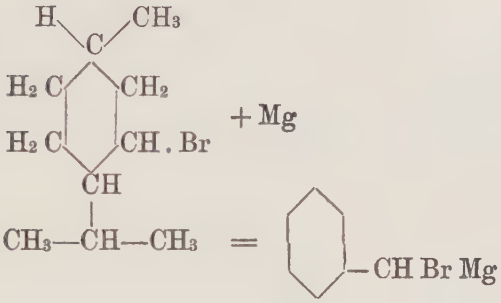
1) Z. f. phys. Chem. Bd. 15 (1894) S. 638; Bd. 20 (1896) S. 569; Bd. 20 (1896) S. 377.

2) Z. f. phys. Chem. Bd. 14 (1894) S. 398.

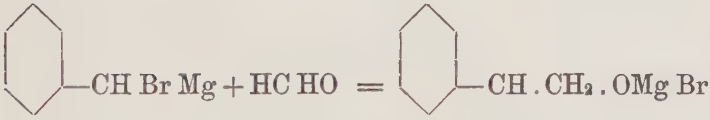
3) Chem. Zentralblatt 1900 II 33; 1901 II 622.

erhalten, der recht interessant gewesen wäre. Indessen reagierte weder der Formaldehyd noch der Benzaldehyd in der gewünschten Weise. Die Reaktion wäre nach folgenden Gleichungen verlaufen:

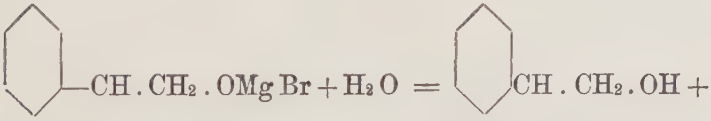
I.



II.

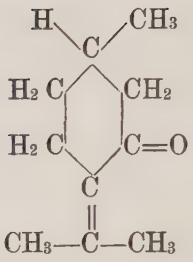


III.

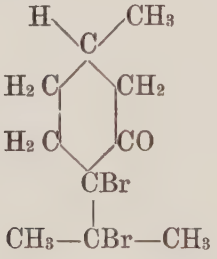


Mg Br OH (primärer Alkohol).

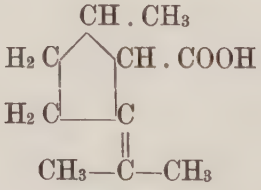
Wohl aber ist es mir nach mehreren vergeblichen Versuchen gelungen vom Pulegon aus einen Alkohol herzustellen, der noch nicht bekannt ist und den ich „Pulegenalkohol“ nenne. Das flüssige Pulegon



lieferte nach einer verbesserten Methode Wallachs[1]) durch Addition von Brom an die doppelte Bindung das Dibromid des Pulegons[2]),

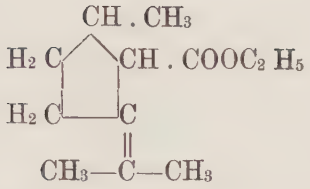


das durch Abspaltung des Halogens mit Natriumäthylat in die stark optisch aktive Pulegensäure überging[3]).

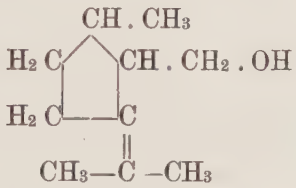


Aus dieser Säure stellte ich den Äthylester her,

1) Ann. d. Chem. **289**. 349.
2) Ann. d. Chem. **300**. 259.
3) Ann. d. Chem. **327**. 125.



den ich durch Reduktion nach Bouweault und Blanc[1]) in den Alkohol überführte.

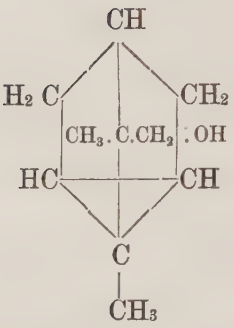


Zum Beweise dafür, daß der gesuchte Alkohol wirklich erhalten war, wurde daraus der Benzoësäureester hergestellt. Außerdem stimmten zwei Analysen auf die Zusammensetzung des Alkohols. Nunmehr war es von ganz besonderem Interesse, zu untersuchen, wie sich dieser Körper in optischer Hinsicht verhielte. Die optische Untersuchung zeigte jedoch, daß der von mir dargestellte Alkohol (Pulegenalkohol) optisch inaktiv ist. Das erscheint um so auffallender als die Pulegensäure eine gute optische Drehung besaß.

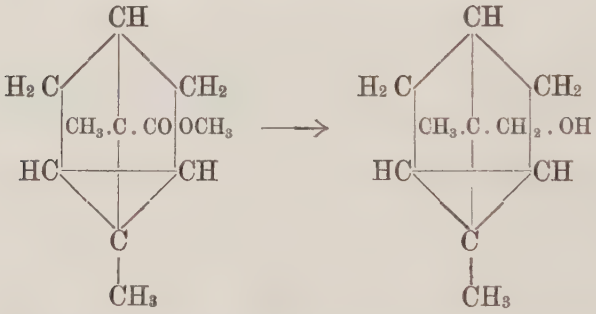
Ich ging alsdann zu dem Teresantalol über, einem primären Alkohol von der unten angegebenen Konstitution, der mir für meine Arbeit geeignet zu sein schien.

---

4) Chem. Zentralblatt 1903 II 418.



Semmler[1]) erhielt diesen aus dem Teresantalsäuremethylester, den er durch Umsetzung des Silbersalzes der Teresantalsäure mit Jodmethyl dargestellt hatte, durch Reduktion mittels Natrium.



Er charakterisierte ihn durch Bildung des Acetylesters. Im allgemeinen konnte ich diese Angaben bestätigen, aber auch einige Ergänzungen hinzufügen.

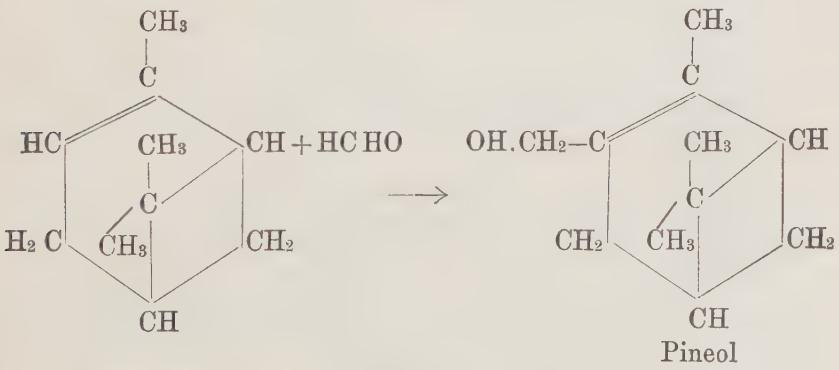
Die Darstellung des Teresantalsäuremethylester aus dem Silbersalz der Säure erwies sich als unnötig. Man kann den Ester sehr leicht und erheblich billiger mit guter Ausbeute durch Umsetzung des Teresantalsäurechlorides mit absolutem Alkohol gewinnen. Der

---

1) Ber. d. chem. Ges. **40** 1907 S. 3101.

Ester wurde durch Verseifung zur Säure identifiziert. Ferner stellte sich heraus, was Semmler in seiner Arbeit nicht angibt, daß die Ausbeute an Alkohol keine befriedigende ist. Alle meine Versuche eine nennenswerte Ausbeute zu erzielen waren vergeblich. Als recht zweckmäßig erwies es sich jedoch den Äthylester statt Methylester zu verwenden und die Reduktion nach Bouveault und Le Blanc vorzunehmen. Ebenso stellten sich bei der Darstellung der reinen Ester manche Schwierigkeiten in den Weg, da es nicht leicht war, sie ganz Teresantalolfrei zu bekommen. Nach längeren Versuchen gelang es jedoch unter anderem den n-Buttersäureester des Teresantalol, den n-Buttersäureteresantalylester rein darzustellen.

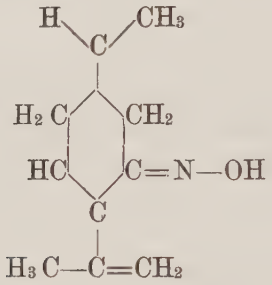
Bei der Fortsetzung meiner Versuche einen primären Alkohol darzustellen kam ich zum Pineol. Diesen erhielt O. Kriewitz[1]) durch Einwirkung von Formaldehyd auf Pinen (amerikanisches rechtsdrehendes Terpentinöl) vom Siedepunkt 156—159°. Die Entstehung dieses Körpers erklärt sich in folgender Weise:



1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **32**, 57 1899.

Allerdings gibt O. Kriewitz in seiner Arbeit an, daß die Ausbeute eine recht schlechte sei und im allgemeinen ca. 15 % des angewandten Pinens nicht übersteige. Meine Versuche die angegebene Ausbeute zu steigern waren vergeblich.

Schließlich versuchte ich noch als optisch aktive Substanz das Carvoxim



zu benutzen, das von Goldschmidt[1]) schon zur Darstellung optisch aktiver Substanzen angewandt worden ist.

Ich stellte von diesem Oxim außer einigen von Goldschmidt gewonnenen Derivaten noch eine Anzahl neuer dar. Diese konnten jedoch vielfach nicht in krystallisiertem Zustande hergestellt oder destilliert werden. Es ergab sich, daß es vorteilhafter ist die Derivate bei Gegenwart von Pyridin darzustellen, analog dem später bei den Menthylestern beschriebenen Verfahren. Das Drehungsvermögen der von mir untersuchten Carvoxim-Derivate zeigte merkwürdige Abweichungen von den zu erwartenden Zahlen.

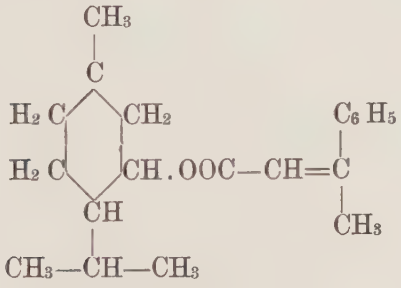
Die Ergebnislosigkeit der verschiedenen, angestellten Versuche zwang mich daher als optisch aktive Substanz wieder das Menthol zu verwenden.

---

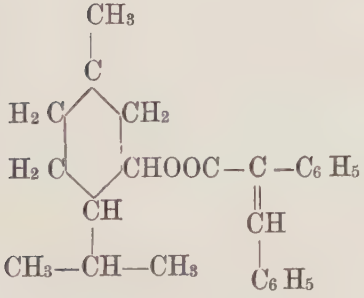
1) Z. f. phys. Chem. Bd. 14, 1894, S. 398.

Überraschenderweise stellte sich heraus, daß nach der im zweiten Hauptteil beschriebenen, modifizierten Rupeschen Methode die Ausbeute an reinen Menthylestern im allgemeinen gut ist und die Eigenschaften vorteilhaft sind. Zum Teil sind es feste, prächtig krystallisierende, zum Teil leicht destillierbare Körper. Ich nenne z. B. den β-Methylzimmtsäurementhylester I, den α-Phenylzimmtsäurementhylester II.

I.



II.

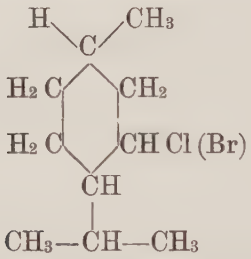


B. Experimenteller Teil.

Abschnitt I.

Über Versuche einen primären Alkohol mittels der Grignardschen Reaktion[1]) aus Menthol darzustellen.

a) Herstellung von Menthylchlorid und Menthylbromid.



Das für die folgenden Untersuchungen verwendete Menthylchlorid resp. -bromid wurde im allgemeinen nach der Vorschrift von J. Kondakow[2]) hergestellt, jedoch mit einigen Abänderungen, welche die Ausbeute verbesserten und etwas rascher zum Halogenwasserstoffester führten:

1. Darstellung von Menthylbromid.

20 gr Menthol wurden mit möglichst wenig, trocknem, leicht siedendem Ligroin gelöst und diese Lösung zu einer Suspension von 55 gr Phosphorpentabromid,

1) Chem. Zentralblatt 1900, II. 33; 1901, II. 622.
2) Ber. d. chem. Ges. **28**, 2 1620 (1895).

in wenig Ligroin unter guter Kühlung tropfenweise hinzugegeben. Nach beendeter Reaktion wurde das Phosphoroxybromid im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und dem Abdestillieren des Äthers zweimal der fraktionierten Destillation unterworfen. Das Menthylbromid ging als ein hellgelbes Öl unter 13,5 mm Druck zwischen 104—104,5° über. Kondakow gibt unter 13 mm Druck den Siedepunkt bei 100—103° an.

Die Ausbeute betrug 25,4 gr.

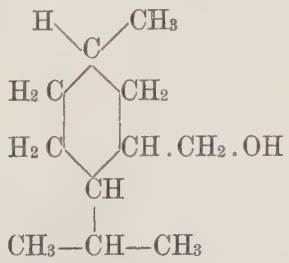
2. Darstellung von Menthylchlorid[1]).

Es wurden 20 gr Menthol mit 27 gr Phosphorpentachlorid in Ligroinlösung in der bei der Darstellung des Menthylbromids angegebenen Weise in Reaktion gebracht. Diese trat aber wesentlich heftiger auf. — Das Menthylchlorid zeigte bei der Vakuumdestillation den Siedepunkt 89° unter 12½ mm Druck. Kondakow gibt bei 13 mm Druck 87,5—90° an.

Das Menthylchlorid stellte ein farbloses, leicht bewegliches Öl dar.

Die Ausbeute an reinem Menthylchlorid betrug 18,7 gr.

3. Versuche zur Darstellung des Alkohols.



1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 28, II. 1619 (1895).

a) **Kondensation von Benzaldehyd mit Magnesium-Menthylchlorid.**

17,4 gr Menthylchlorid wurden mit 2,4 gr Magnesiumspänen in trockner, ätherischer Lösung unter Anwendung von etwas Jodmethyl in Reaktion gebracht. Nach beendeter Zugabe des Menthylchlorids wurde das Reaktionsprodukt eine halbe Stunde im Sieden gehalten, alsdann zu ihm 10 gr (etwas weniger als die theoretische Menge) Benzaldehyd, in wasserfreiem Äther gelöst, tropfenweise zugesetzt und nach völliger Zugabe des Aldehyds noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf wurde das Reaktionsprodukt mit eisgekühlter verdünnter Schwefelsäure versetzt, die ätherische Schicht abgehoben, über Pottasche getrocknet und ihr Rückstand im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge ging unter 20 mm Druck von 58—70° über.

Weiteres Fraktionieren ergab ein ganz ungemein zähflüssiges Öl, dessen Siedepunkt unter 20 mm bei 172° lag.

Wie aus dem Geruch und dem Siedepunkt des gewonnenen Produktes zu schließen war, bestand dieses im wesentlichen aus Benzaldehyd. Ein Alkohol war jedenfalls nicht entstanden.

Bei einem weiteren Versuche wurde das Additionsprodukt vom Grignardschen Salze an Benzaldehyd mit eisgekühlter Salmiaklösung versetzt.

b) **Kondensation von Formaldehyd mit Menthylbromid.**

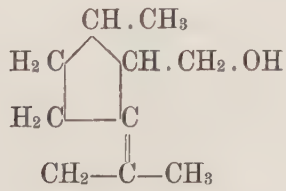
21,9 gr Menthylbromid wurden mit 3 gr Formaldehyd und 2,4 gr Magnesiumspänen in ätherischer Lösung in ganz derselben Weise behandelt, wie im vorigen

Versuch beschrieben ist. Bei Hinzufügen des Formaldehyds (fein zerriebenes, trockenes Trioxymethylen) trat keinerlei Reaktion ein. — Der Versuch verlief vollkommen resultatlos; es bildete sich kein neuer Körper. Ob sich dabei eine Organomagnesiumverbindung nicht gebildet hat, oder ob eine solche wieder zerfallen ist, möchte ich dahingestellt sein lassen.

Trotz vielfach angestellten Versuchen unter den gleichen Versuchsbedingungen gelang es mir nicht den gewünschten Alkohol zu gewinnen. Der Versuch, durch Kondensation von Formaldehyd resp. Benzaldehyd und Menthylchlorid resp. -bromid einen primären Alkohol zu erhalten, wurde noch mehrmals mit einigen Abänderungen wiederholt, stets mit dem gleichen Mißerfolg.

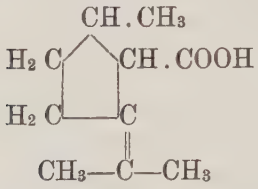
Abschnitt II.

Über die Darstellung des Pulegenalkohols [1]).



1) Diese Arbeit wurde in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Lichtenhahn ausgeführt.

a) Darstellung der Pulegensäure.



Zur Darstellung der Pulegensäure wurde das von Wallach[1]) beschriebene Verfahren benutzt:

„Unter Eiskühlung wurden 100 gr Pulegon[2]), die in 150—200 ccm Eisessig gelöst waren, tropfenweise mit 100 gr (= 33 cm) Brom versetzt. Das mehrmals mit kaltem Wasser gewaschene, dunkelrote Pulegondibromid wurde dann in kleinen Quantitäten in eine aus 50 gr Natrium und 500 gr Methylalkohol bestehende Lösung gegoßen und mindestens 5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Aus dem Reaktionsprodukte, das durch Einleiten von Wasserdampf vom Methylalkohol und durch Ausäthern von unverändertem Pulegon befreit war, wurde die Pulegensäure durch verdünnte Schwefelsäure frei gemacht und durch Äther extrahiert. Zur Reinigung wurde sie im Vakuum destilliert."

Bessere Resultate lieferte ein Verfahren, das auch weniger Zeit in Anspruch nahm, durch folgende Abänderungen:

Es wurden 100 gr Pulegon in 100 gr wasserfreiem Methylalkohol gelöst und unter Kühlung 100 gr (= 33 ccm) Brom langsam hinzugesetzt. Nach dem Hinzufügen des Broms wurde die Lösung sofort zu einer Auflösung von 50 gr Natrium in 500 gr Methylalkohol

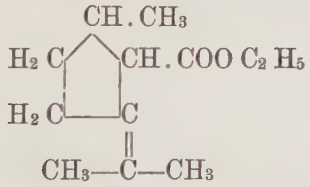
1) Ann. 289, 349.

2) Das Pulegon war von der Firma Schimmel & Co., Leipzig bezogen.

allmählich zugetropft und die Reaktionsflüssigkeit 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Sodann wurde das Reaktionsprodukt wie im vorigen Versuch behandelt, und die in Freiheit gesetzte Pulegensäure im Vakuum destilliert. Hierbei siedete diese konstant bei 148° unter 13 mm Druck und ging als ein farbloses Öl über. Wallach gibt als Siedepunkt unter demselben Druck 150—155° an.

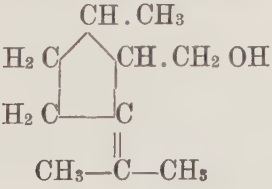
Die Ausbeute an reiner Pulegensäure betrug auf diese Weise 54 gr; während bei der ersten Methode nur 45 gr gewonnen wurden.

b) Darstellung des Pulegensäureäthylesters.



Dieser Ester wurde nach der von Julius Meyer[1]) für den Methylester ausgearbeiteten Vorschrift dargestellt. Bei der Destillation im Vakuum ging er bei 13 mm Druck konstant zwischen 106 und 107° über. Aus 20 gr reiner Pulegensäure erhielt ich stets ca. 18 gr analysenreinen Ester.

c) Darstellung des Pulegenalkohols.



1) Diss. Göttingen 1900, S. 40; Ann. d. Chem. **327**, 125.

Die bisher ohne Erfolg[1]) versuchte Darstellung des obenstehenden Alkohols gelang mir, indem ich den Pulegensäureester nach Bouweault und Le Blanc[2]) reduzierte.

15,4 gr Pulegensäureäthylester wurden in 55 gr absolutem Alkohol aufgelöst und dann heiß zu 15 gr Natrium tropfenweise hinzugefügt. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsprodukt im Ölbade noch einige Stunden im Sieden gelinde erhitzt und nach dem Verbrauch sämtlichen Natriums mit Wasser versetzt, um das Alkoholat zu zerstören und nicht reduzierten Ester zu verseifen. — Darauf wurden der Äthylalkohol und der neu gebildete Körper mit Wasserdampf übergetrieben. Letzterer wurde aus dem Destillate ausgesalzen, autgeäthert und nach dem Trocknen über Kaliumkarbonat und dem Absieden des Äthers im Vakuum destilliert. Bei der ersten Destillation ging die Hauptmenge des Körpers unter 13 mm Druck zwischen 106 und 110° als ein farbloses Öl über, bei der zweiten unter 13,5 mm zwischen 105,5 und 106,5°. Bei nochmaliger genauerer Destillation siedete er konstant bei 105,5° unter 13,5 mm Druck.

Von dem bei 105,5° unter 13 mm Druck übergehenden Anteil wurden zwei Analysen gemacht;

I. 0,1728 gr Substanz gaben:

0,4928 gr CO_2

0,1856 gr H_2O

$C_{10}H_{18}O$	Berechnet:	Gefunden:
	77,85 % C	77,78 % C
	11,77 % H	12,04 % H.

1) Julius Meyer, Diss. Göttingen 1900, S. 41; Lüdde, Diss. Göttingen 1899, S. 20.

2) Chem. Zentralblatt 1903, II. 418.

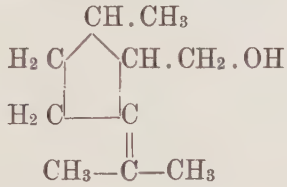
II. 0,1756 gr Substanz gaben:

0,5004 gr CO_2

0,1826 gr H_2O

$C_{10}H_{18}O$	Berechnet:	Gefunden:
	77,85 % C	77,72 % C
	11,77 % H	11,63 % H.

Die Analysen stimmen also auf die Formel der gesuchten Verbindung:



In dieser liegt mithin der gewünschte Alkohol des Pulegons „der Pulegenalkohol" vor.

Der Pulegenalkohol bildet eine farblose, klare, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit. Er ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, nur nicht im Wasser. Sein Siedepunkt liegt unter 13,5 mm Druck bei 105,5° (Badtemperatur 129°).

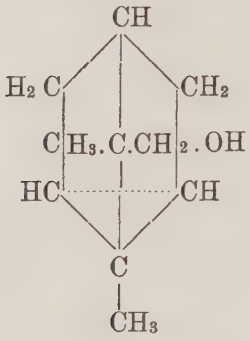
Die optische Untersuchung ergab, daß der Pulegenalkohol optisch inaktiv ist. Das ist um so auffallender, als doch die Pulegensäure eine starke optische Aktivität besitzt. Die Erklärung dieser Erscheinung wird von anderer Seite versucht werden.

Die Ausbeute an reinem Pulegenalkohol aus 15 gr Pulegensäureäthylester betrug 6,7 gr.

Zur näheren Charakterisierung des Alkohols wurde dieser (etwa 2 gr) durch Zusammenbringen mit Benzoylchlorid in den Benzoësäureester übergeführt.

Abschnitt III.

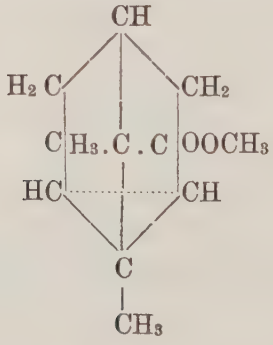
Zur Darstellung des Teresantalols.



Bei den folgenden Versuchen ging ich von reiner Teresantalsäure aus, die von der Firma Heine & Co., Leipzig bezogen war. Diese ist ein schneeweißer, prachtvoll krystallisierter Körper. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 157° und sie hat nach Semmler [1]) ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -70^0 24'$ (in alkoholischer Lösung).

1. Ester der Teresantalsäure.

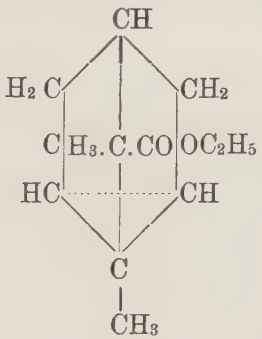
a) Darstellung des Teresantalsäuremethylester.



1) Ber. Bd. 40 S. 3103 1907.

Der Teresantalsäuremethylester wurde nach Semmler[1]) durch Umsetzung von Jodmethyl mit teresantalsaurem Silber dargestellt. Die Angaben Semmlers sind dahin zu ergänzen, daß die Umsetzung von staubtrocknem Silbersalz stets nach wenigen Augenblicken unter einer äußerst heftigen Reaktion eintritt, und der Ester sich unersetzt bei Atmosphärendruck destillieren läßt. Er siedelte konstant bei 202°.

b) **Darstellung des Teresantalsäureäthylesters.**



Der Teresantalsäureäthylester wurde ganz analog dem Teresantalsäuremethylester dargestellt. Mit der gleichen Heftigkeit wie bei der Darstellung jenes Esters setzte sich auch das teresantalsaure Silber sofort mit Jodäthyl zum Teresantalsäure-Äthylester um. Der Ester wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen über Chlorcalcium im Vakuum destilliert, wobei er nach zweimaliger Destillation unter 10 mm Druck konstant bei 92° überging. Der Teresantalsäureäthylester ist ein farbloses, dünnflüssiges Öl.

---

1) Ber. **40**. 3102. 1908.

Aus 50 gr Teresantalsäure wurden 42 gr an reinem Teresantaläthylester gewonnen.

Wie sich erst bei späteren Versuchen heraustellte, konnte der Teresantalsäureäthylester in derselben guten Ausbeute aus dem Säurechlorid als Zwischenprodukt gewonnen werden. Letzteres wurde nicht isoliert, sondern gleich mit absolutem Alkohol umgesetzt. — Diese Methode erwies sich als sehr zweckmäßig und hatte auch den Vorteil, bedeutend billiger zu sein.

Es wurden also 50 gr Teresantalsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphortrichlorid sehr vorsichtig bei Ausschluß von Feuchtigkeit ungefähr eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei unter Salzsäureentwicklung die Reaktion vor sich ging. Nach ihrer Beendigung wurde das Chlorid von der ausgeschiedenen phosphorigen Säure vorsichtig abgegossen, und tropfenweise unter guter Kühlung zu der drei- bis vierfachen der theoretisch erforderlichen Menge absoluten Alkohols gegeben. Sodann wurde der so entstandene Ester unter Zusatz von Eiswasser abgeschieden, ausgeäthert, mit verdünnter Sodalösung geschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation im Vakuum ging er unter 10 mm Druck zwischen 92—93° bei einer Badtemperatur von 115—120° konstant über. Er war vollkommen halogenfrei. Die Ausbeute war gut, sie betrug 43 gr.

Der Teresantalsäureäthylester wurde durch Verseifung zur Säure identifiziert.

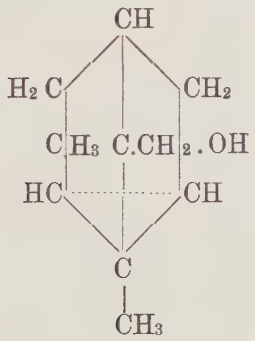
Zu diesem Zwecke wurden 5 gr des Esters mit methylalkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler auf dem Wasserbade 3 Stunden gekocht.

Nach Beendigung der Verseifung wurde der Methylalkohol mit Wasserdampf übergetrieben, der Destilla-

tionsrückstand durch Ausäthern von schwerflüchtigen, harzigen Bestandteilen befreit, und die Teresantalsäure durch **verdünnte** Salzsäure ausgeschieden. Sie wurde aus warmem Methylalkohol unter Zusatz von Wasser umkristallisiert und schied sich dabei in kleinen Nädelchen aus, die bei 155—156° schmolzen. Semmler[1]) gibt als Schmelzpunkt 157° an.

Der Körper ist also identisch mit dem Teresantalsäureäthylester, der durch Umsetzung aus dem teresantalsaurem Silber mit Jodäthyl dargestellt worden war.

c) Darstellung des Teresantalols.



Die Darstellung des Teresantalols erfolgte zuerst genau nach den Angaben Semmlers[2]) durch Reduktion des reinen Teresantalsäuren-Methylesters mittels Natrium und absolutem Alkohol. Obwohl ich genau nach seiner Vorschrift arbeitete, gelang es mir trotz wiederholter Versuche nicht, den Alkohol in einer einigermaßen befriedigenden Ausbeute zu erhalten. — Die Ausbeuten sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

---

1) Ber. Ber. 40 III S. 3103 (1907).
2) Ber. 40. III. S. 3103 (1907).

Aus	7,5 gr	Methylester	betrug	die	Ausbeute	2,2 gr
„	25 „	„	„	„	„	6,8 „
„	40 „	„	„	„	„	13,0 „
„	50 „	„	„	„	„	16,6 „
	122,5 gr	Gesammtmenge				38,6 gr

Eine bessere Ausbeute wurde schließlich folgendermaßen erzielt:

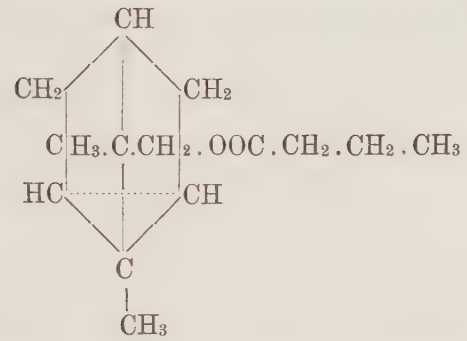
15 gr Teresantalsäure äthylester wurden nach Bouveault und Le Blanc[1]) in 60 gr absolutem Alkohol gelöst und dann heiß zu 30 gr Natrium rasch hinzugetropft. Nach beendigter Reaktion wurde mittels Wasserdampfdestillation der Äthylalkohol und der Alkohol $C_{10}H_{16}O$ übergetrieben. Letzterer ging hierbei sofort in kleinen weißen Nädelchen über. Aus Ligroin umkrystallisiert schmolzen diese bei 112,5°. Der Schmelzpunkt des reinen Teresantalols ist nach Semmler[2]) 113°. Besonders schöne Krystalle erhält man aus Äther. Es entstehen farblose, durchsichtige mehrere Millimeter dicke Krystalle, die tafelförmig ausgebildet sind.

Als recht zweckmäßig erwies es sich jedoch den Alkohol aus dem Destillate auszusalzen, auszuäthern u. s. w. statt abzusaugen. Die Ausbeute konnte dadurch um einige Prozent erhöht werden.

Aus 14 gr Teresantalsäureäthylester erhielt ich 7 gr Teresantalol, das ist 59% der theoretischen Ausbeute.

1) Chem. Zentralblatt 1903 II. 418.
2) Ber. 40. III. 3103. (1907).

d) **Darstellung des n-Buttersäureteresantalylesters.**



15,2 gr Teresantalol und ca. 10 gr n-Buttersäure, etwas mehr als die berechnete Menge, werden zusammen unter Hinzufügung von etwas konzentrierter Schwefelsäure (etwa 0,3 gr) am Steigrohr auf dem Wasserbade erwärmt. Bei Beginn der Erwärmung trat tiefe Grünfärbung ein, die bald durch blau in violett überging. Nach einstündigem Erwärmen wurde das Reaktionsgemisch mit verdünnter Sodalösung alkalisch gemacht und der Buttersäureteresantalylester mit Wasserdampf überdestilliert. Er ging als ein hellgelbes Öl über, das in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen über Chlorcalcium im Vakuum fraktioniert wurde. Nach zweimaliger Destillation siedete der Ester unter 11 mm Druck bei 128—129° und einer Badtemperatur von 159—161°.

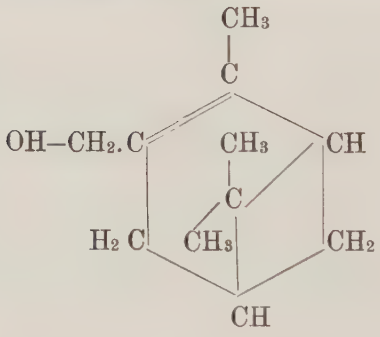
Der n-Buttersäureteresantalylester ist ein farbloses, dünnflüssiges Öl von fruchtartigem Geruche. Namentlich in verdünntem Zustande riecht er sehr angenehm. Der Körper ist in Äther, Alkohol, Benzol leicht, in Wasser fast gar nicht löslich.

Die Polarisationsbestimmungen[1]) in alkoholischer Lösung (ca. 10 %) ergab folgendes:

Angewandte Substanz = 1 gr.
Gesamte Lösung = 10 gr.
$d = 0{,}85$
$\alpha_D = +3^0$
$[\alpha]_D$ = ca. 35,29°
$[M]_D$ = ca. 78,34.

Abschnitt IV.

Zur Darstellung des Pineols.



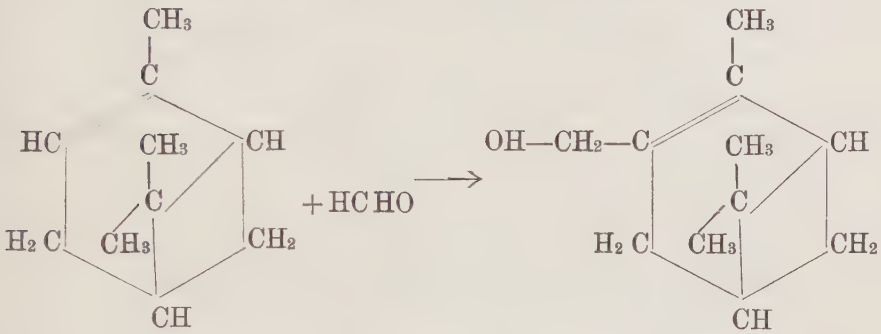
---

1) Semmler, Ber. 40 III 3103. (1907) gibt für den Essigsäureteresantalyester aus Essigsäureanhydrid und Teresantalol, folgende physikalischen Konstanten an:

9—10 mm = 102—103°
d_{20} = 1,019
n_D = 1,470
Pol. = + 21.

Als Ausgangsmaterial zu den vorliegenden Versuchen diente zweimal rektifiziertes, rechtsdrehendes amerikanisches Terpentinöl vom Siedepunkt 156—159°.

a) **Kondensation von Pinen mit Formaldehyd.**



Die Kondensation von Pinen mit Paraformaldehyd wurde in der von C. Kriewitz[1]) angegebenen Weise ausgeführt. Während jedoch Kriewitz nur Mengen von 20 gr Pinen auf einmal verarbeitet hatte, habe ich versucht mit einem Male gleich 100 gr in einer Portion mit Paraformaldehyd zu kondensieren.

Bei der fraktionierten Destillation unter gewöhnlichem Druck ging zunächst eine beträchtliche Menge unverändertes Terpentinöl über, darauf in einer Ausbeute von ca. 22 gr ein gelbliches Öl, das zwischen 220 bis 237° siedete. Der Geruch dieses Öls war ganz eigenartig, noch sehr an Terpentinöl erinnernd. — Weitere Destillationen dieser höchst siedenden Fraktion ergaben nur wenige Gramm, eines bei 231—234° siedenden farblosen dünnflüssigen Öls, dessen Geruch sich nicht wesentlich verändert hatte.

---

1) Ber. 31. I. S. 57.

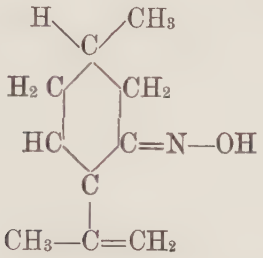
Eine Verbesserung der Ausbeute wurde in der Weise versucht, daß das Terpentinöl in Portionen von je 100 gr mit der berechneten Menge Paraformaldehyd, 22,00 gr, und 50 gr verdünntem Alkohol (1:1) 12 Stunden im Autoklaven auf 170—175° erhitzt wurde. Dabei wurde zur Neutralisation der Säuren noch eine Messerspitze Soda hinzugegeben. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt mit Wasser versetzt und **das sich abscheidende gelbe Öl direkt** mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde ausgeäthert über Pottasche getrocknet und nach dem Vertreiben des Äthers destilliert. Die Hauptmenge siedete, der Hauptsache nach in Übereinstimmung mit O. Kriewitz[1]), zwischen 232—236°. Die Ausbeute an reinem Pineol blieb jedoch unerheblich. Auch durch andere Versuche konnte sie nicht erhöht werden. Sie betrug höchstens 10—15 % des angewandten Pinens. Das nur teilweise Eintreten der Kondensation steht durchaus im Einklang mit den Beobachtungen von O. Kriewitz, der bei seinen Arbeiten die verschiedensten Änderungen in Anwendung gebracht hat.

1) Ber. 31, I, S. 58.

Abschnitt V.

Über einige Derivate des R-Carvoxims.

1. Darstellung des Carvoxims.



Das zu den vorliegenden Versuchen nötige Carvoxim wurde anfangs nach der Vorschrift Wallachs[1]) dargestellt, später nach der von Harries und Röder[2]), die wohl praktisch die weitaus beste ist.

Nach Harries und Röder wunden 100 gr Carvon[3]) mit einer Lösung von 50 gr Hydroxylaminchlorhydrat in 400 ccm Methylalkohol vermischt und bei Zimmertemperatur 4 Tage sich selbst überlassen. Die nur wenig dunkler gewordene Lösung wurde alsdann in das doppelte Volumen Wasser gegossen und das ausgeschiedene Carvoxim aus Alkohol umkrystalliert. Aus diesem kam es in schönen weißen Nadeln heraus, die den richtigen Schmelzpunkt 72° zeigten. Im Vakuum siedete das Carvoxim konstant bei 139° unter 9 mm Druck. — Die Ausbeute an Carvoxim war entsprechend

---

1) Ann. d. Chem. **275**, 118; **277**, 133.

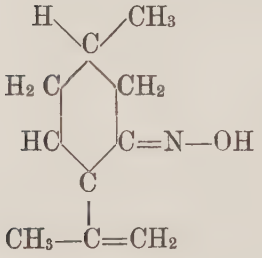
2) Harries, Lehrbuch der organ. Chemie von V. Meyer und P. Jacobsen, Bd. II, T. I, S. 939.

3) Das Carvon war von der Firma Schimmel & Co, Leipzig bezogen.

den Angaben von Harries und Röder vorzüglich, ca. 98—99 % der Theorie.

2. Methode zur Herstellung der Carvoximverbindungen.

Die Carvoximverbindungen wurden durch Einwirkung der Säurechloride auf das Carvoxim in Gegenwart von Pyridin gewonnen. Es spaltet sich bei dieser Reaktion ein Molekül Halogenwasserstoffsäure ab, so daß die Esterbildung nach folgendem Schema verläuft.



$$+ RCOX = C_{10}H_{14}NO.COR + HX.$$

Die Halogenwasserstoffsäure verbindet sich im Entstehungsmomente mit einem Molekül Pyridin zu einem Salz.

Die erprobten Versuchsbedingungen dieser Methode sind folgende:

Es wird ein Molekül Carvoxim mit 2 Molekülen chemisch reinen Pyridin in gut über Natrium getrocknetes Benzol gelöst. Hierzu wird unter beständigem Umschütteln und zeitweiliger Kühlung 1 Molekür Säurehaloïd — mit einem, wie es scheint, vorteilhaften kleinen Überschuß — in Benzollösung langsam zugetropft. Dabei fällt eine reichliche Menge halogenwasserstoffsaures Pyridin aus. Nach völliger Zugabe des Säurehaloïds wird das Reaktionsprodukt in der Regel etwa 5—10 Minuten auf dem Wasserbade oder mit kleiner Flamme unter Drahtnetz erwärmt. Darauf wird nach dem Ab-

kühlen das Reaktionsprodukt im Scheidetrichter mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Äther kräftig durchgeschüttelt, um das gebildete halogenwasserstoffsaure- und unveränderte Pyridin zu entfernen. Die abgehobene Ätherbenzollösung wird sodann noch einige Male mit Wasser und wenig verdünnter Sodalösung bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgeschüttelt und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur zum Verdunsten hingestellt. Man verwendet dabei zweckmäßig eine flache Krystallisierschale. Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheiden sich die festen Carvoximverbindungen in Krystallen ab, diese werden sorgfältig auf Ton getrocknet und aus Alkohol oder Petroläther, am besten aus einem passenden Gemisch von Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Die nicht krystallisierenden Carvoximverbindungen bleiben hierbei als dickflüssige Öle zurück. Zur Reinigung werden sie unter vermindertem Druck fraktioniert. Falls sie jedoch nicht unverändert destilliert werden können, reinigt man sie am besten durch Kochen mit Tierkohle in alkoholisch wässriger Lösung.

Aus den getrockneten Äther-Benzol-Lösungen erhält man die rohen Carvoximverbindungen in fast quantitativer Ausbeute.

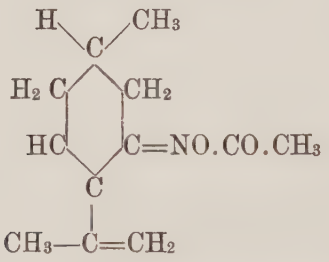
3. Die r-Carvoximverbindungen.

Die unten beschriebenen reinen Carvoximverbindungen sind glänzende, schöne krystallisierte Körper. Sie sind in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser nur schwer. Ihre Schmelz- und Siedepunkte finden sich in folgender Tabelle:

Carvoximverbindung der	Siedepunkt	Schmelzpunkt
Essigsäure	168 bei 18 mm	58° [1])
α-Bromisobuttersäure . .		82°
Benzoësäure		97° [2])
Zimmtsäure		82°
α-Phenylzimmtsäure . .		140°
α-Phenylhydrozimmtsäure		102°
Diphenylpropionsäure . .		89—90°

Die Ausbeute ist besonders gut beim Zimmtsäure-, α-Bromisobuttersäure und Benzoyl-r-carvoxim.

a) **Acetyl-r-carvoxim.**



Zur Darstellung des Acetyl-r-carvoxim wurde käufliches Acetylchlorid angewandt.

16,5 gr Carvoxim und 15,8 gr Pyridin wurden in trocknem Benzol gelöst und dann tropfenweise unter Umschütteln 9 gr Acetylchlorid in Benzollösung hinzugefügt. Nach etwa ein halbstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsprodukt nach der

1) Bereits von Goldschmidt und Zürrer dargestellt **und als Öl beschrieben**. Ber. **17**, 2073; Ber. **18**, 1730.

2) Bereits von Goldschmidt und Zürrer dargestellt. Ber. **18**, 1730.

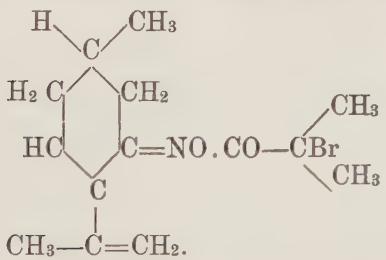
angegebenen Methode behandelt. Beim Verdunsten der Äther-Benzol-Lösung schied sich alsbald das Acetyl-r-Carvoxim in kleinen Nädelchen ab, die auf Ton getrocknet und zweimal aus heißem Petroläther umkrystallisiert wurden.

Das so gewonnene Acetyl-r-carvoxim bildet feine, weiße Nädelchen, die in Ligroin, Benzol, Äther und heißem Alkohol leicht löslich sind und scharf bei 58° schmelzen. Bei 18 mm Druck siedet es konstant bei 168°[1]). Die Polarisationsbestimmung in alkoholischer Lösung (ca. 10 %) ergab:

$$[\alpha] = +\text{ca } 46{,}5^{0}.$$

Diesen Körper haben Goldschmidt und Zürrer[2]) dargestellt und beschreiben ihn als ein gelbliches Öl, das sich beim Erhitzen zersetzte.

b) α-Bromisobuttersäure-r-carvoxim.



Das zu dem vorliegenden Versuche nötige Bromisobuttersäurebromid wurde nach der Vorschrift von Vollhard und Zilinsky[3]) dargestellt. Es siedete unter Atmosphärendruck bei 167°.

---

1) Emmerich, Diss. Basel 1908.
2) Vgl. Tabelle S. 31.
3) Ber. **24**, 2209.

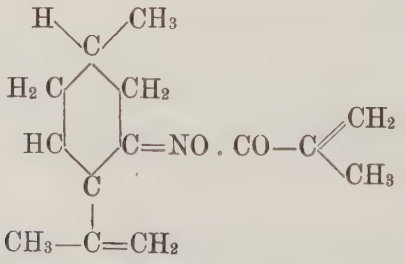
16,5 gr Carvoxim und 15,8 gr Pyridin wurden in trocknem Benzol gelöst und dann unter guter Kühlung und beständigem Umschütteln der Lösung 24 gr Bromisobuttersäurebromid in Benzollösung langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde ohne erwärmt zu werden, sofort in der angegebenen Weise weiter verarbeitet. Beim Verdunsten der Äther-Benzol-Lösung schied sich das feste α-Bromisobuttersäure-r-carvoxim in schönen glänzenden Krystallen ab. Diese wurden durch Abpressen auf Ton von geringen Mengen anhaftenden Öls befreit und aus Alkohol umkrystallisiert. Aus diesen Lösungsmitteln schied sich die Verbindung in kleinen glänzenden Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 82° ab. Die Ausbeute an reinem Bromisobuttersäure-r-carvoxim betrug 15,2 gr.

I. 0,2150 gr Substanz gaben 0,1329 Ag Br [1])
II. 0,2102 gr „ „ 0,1298 Ag Br.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{14} H_{20} O_2 N Br$	I	II
Br 25,48 %	26,26 %	26,30 %

Dieses Carvoximderivat ist in kaltem Wasser gar nicht, in Benzol, Äther und heißem Alkohol aber leicht löslich, weniger leicht löslich in Petroläther.

c) **Versuche das Methacrylsäure-r-carvoxim darzustellen.**



1) Diese Analyse verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn cand. phil. Häußler.

1. Durch Bromwasserstoffabspaltung an den α-Bromisobuttersäure-Derivat mittels organischer Basen.

10,5 gr α-Bromisobuttersäure-r-carvoxim wurden mit 12,9 gr (= 3 Mol. Gew.) frisch destilliertem Chinolin in einem Kölbchen, das mit einem Steigrohr versehen war, allmählich erhitzt. Es trat bald eine heftige Reaktion ein, die ein völliges Verharzen des Reaktionsgemisches zur Folge hatte.

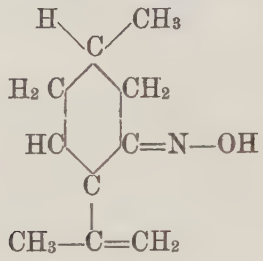
An Stelle von Chinolin wurden auch Anilin, Diäthylanilin, Dimethylanilin als Bromwasserstoff abspaltende Mittel angewandt. Sie ergaben jedoch ohne Ausnahme ein negatives Resultat. — Es ist dies um so überraschender, als die bromierte Carvoximverbindung beim Erhitzen für sich lebhaft Bromwasserstoff abspaltet, dabei allerdings verharzt, hierdurch tritt deutlich hervor, daß das Bromatom nicht übermäßig fest gebunden sein kann, während die folgenden Versuche für eine besonders feste Bindung sprechen.

2. Durch Bromwasserstoffabspaltung mittels Kaliumacetat.

15,7 gr α-Bromisobuttersäure-r-carvoxim wurden mit 30 gr Kaliumacetat in gewöhnlichem Alkohol am Rückflußkühler mit kleiner Flamme unter Drahtnetz zu gelinden Sieden erhitzt. Nach 3 Stunden begann die Abscheidung von Bromkalium und nach 9stündigem Erhitzen wurde das Reaktionsprodukt auf Wasser gegossen. Das dabei sich abscheidende schwere gelbliche Öl erstarrte bald zu einer Krystallmasse, die abgesaugt, zur Beseitigung des Bromkaliums mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Der Körper bildete weiße, in heißem Alkohol leicht löslich Nadeln oder Blättchen, die nach dem Trocknen

im Vakuumexsikator den Schmelzpunkt 73° zeigten, (der Schmelzpunkt des aktiven r-Carvoxims liegt bei 72°).

Die Kristallform und der Schmelzpunkt des erhaltenen Körpers stimmen demnach ganz auffälligerweise mit dem Carvoxim überein. Die Vermutung, daß durch Kochen mit Kaliumacetat Spaltung zum Carvoxim:



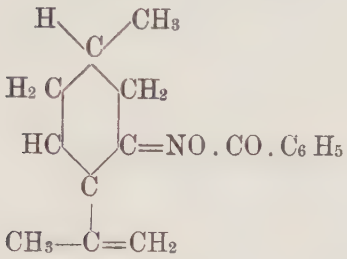
eingetreten sein könnte, bestätigte sich durch eine von Herrn cand. phil. Häußler ausgeführte Analyse dieser Substanz, dem ich dafür zu großem Danke verpflichtet bin.

$C_{10}H_{14}NOH$	Berechnet:	Gefunden:
	I. 8,48 % N	8,62 % N
	II. 8,48 % N	8,56 % N.

Auch konnte man beide Verbindungen miteinander vermischen, ohne daß eine Schmelzpunktserniedrigung eintrat.

Es war also wiederum nicht gelungen, das Methacrylsäure-r-carvoxim darzustellen.

d) **Benzoyl-r-carvoxim.**



16,5 gr Carvoxim und 15,8 gr Pyridin wurden in trocknem Benzol gelöst, und dann tropfenweise unter zeitweiliger Kühlung und beständigem Umschütteln 15 gr Benzoylchlorid in Benzollösung hinzugegeben. Sodann wurde das Reaktionsprodukt am Rückflußkühler 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen weiter verarbeitet. Beim Verdunsten der Ather-Benzol-Lösung schied sich das Benzoyl-r-Carvoxim in schönen Krystallen ab, die sorgfältig auf Ton getrocknet und mehrmals umkrystallisiert wurden.

Der Benzoylester krystallisierte aus verdünntem Alkohol in feinen weissen Nädelchen, die den Schmelzpunkt 97° zeigten. In Alkohol, Benzol und Äther ist es leicht, in Ligroin ziemlich schwer löslich. — Die Ausbeute an roher Substanz ist fast quantitativ.

Die Polarisationsbestimmung in alkoholischer Lösung (ca. 10 %) ergab:

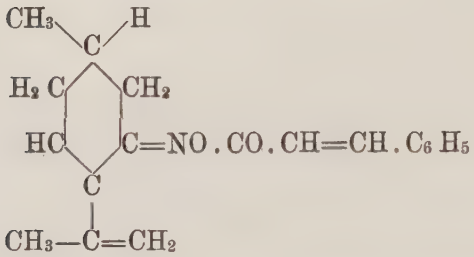
$$[\alpha]_D = \text{ca} + 13^0.$$

Dieses Carvoximderivat ist bereits nach einer anderen Methode von Goldschmidt und Zürrer[1]) und

1) Ber. **18**, 1730 (1885).

später von Wallach[1]) dargestellt worden. Goldschmidt und Zürrer geben für den Schmelzpunkt des Derivates 95° und 97°[2]) (aus Ligroin) an, während er nach Wallach 96° ist.

e) **Zimmtsäure-r-carvoxim.**



Das zu dem Versuche benutzte Zimmtsäurechlorid wurde nach der Vorschrift von C. Liebermann[3]) durch Wechselwirkung von Zimmtsäure mit Phosphortrichlorid bereitet. Es siedete bei 14 mm Druck zwischen 133—134°.

Es wurden 16,5 gr Carvoxim und 15,8 gr Pyridin in trocknem Benzol gelöst und dann unter Umschütteln 18 gr Zimmtsäurechlorid in Benzollösung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde etwa 15 Minuten am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt und nach der angegebenen Methode behandelt. Die Äther-Benzol-Lösung ließ beim Verdunsten das Zimmtsäure-r-carvoxim in einer schönen weißen Krystallmasse zurück, die auf Ton abgepreßt und aus heißem Alkohol mehrmals umkrystallisiert wurde.

---

1) Ann. **252**, 149.
2) Z. f. phys. Chem. **14**, 402.
3) Ber. **21**, 3372. (1888).

Der Zimmtsäureester krystallisierte aus Alkohol in weißen glänzenden, sternartig vereinigten Nädelchen, bei genügend langsamer Krystallisation in schön ausgebildeten weißen Krystallnadeln. Er ist ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, in Benzol, Äther, schwerer in kaltem Alkohol und Petroläther, sehr schwer in Wasser. Der Schmelzpunkt des durch sein Krystallisationsvermögen ausgezeichneten Körpers liegt bei 82°. Die Umsetzung findet quantitativ statt. Die Polarisationsbestimmung in alkoholischer Lösung (ca. 10 %) ergab:

$$[\alpha]_D = ca + 17^0.$$

Die Konstitution des Zimmtsäure-r-carvoxims wurde dadurch bewiesen, daß bei der Verseifung glatt Zimmtsäure und Carvoxim entstand.

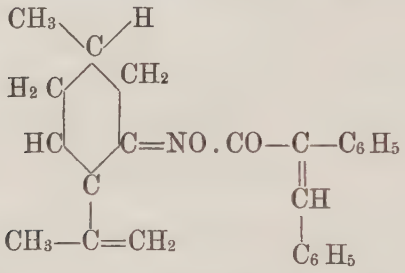
Verseifung des Zimmtsäure-r-carvoxim.

Zur Verseifung wurden 10 gr der Carvoximverbindung mit verdünnter Natronlauge am Rückflußkühler unter beständigem Umschütteln langsam bis zum Sieden erhitzt. Mit Beginn des Siedens trat eine lebhafte Reaktion ein, die die Spaltung des Zimmtsäure-r-carvoxim anzeigte. Nach 30 Minuten langem Kochen wurde das Reaktionsgemisch zum Erkalten hingestellt, wobei ein aus glänzenden Blättchen bestehender Körper sich abschied. Dieser wurde abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Nach zweimaligem Umkrystallisieren zeigte er den Schmelzpunkt 72° und erwies sich somit als Carvoxim.

Nach dem Abfiltrieren des Carvoxims wurde das alkalische Filtrat durch Ausäthern noch von geringen neutralen Produkten befreit. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fiel eine Säure aus, die durch

ihre chemischen Eigenschaften und durch den Schmelzpunkt 133° als Zimmtsäure erkannt wurde. Diese kann nur durch Verseifung eines Zimmtsäure-r-carvoxims entstanden sein.

f) α-Phenylzimmtsäure-r-carvoxim.



Zur Darstellung des erforderlichen α-Phenylzimmtsäurechlorids wurden 9 gr α-Phenylzimmtsäure[1]) mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphortrichlorid vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine festen Partikel der Säure sich mehr zeigten. Die weitere Verarbeitung des α-Phenylzimmtsäurechlorids erfolgte in der beim α-Phenylzimmtsäurementhylester angegebenen Weise.

4,4 gr Carvoxim und 4,8 gr Pyridin wurden in trocknem Benzol gelöst und dann tropfenweise unter häufigem Kühlen und beständigem Umschütteln 7,3 gr α-Phenylzimmtsäurechlorid in Benzollösung hinzugefügt. Darauf wurde das Reaktionsprodukt ohne Erwärmung nach der angegebenen Vorschrift behandelt. Nach dem Verdunsten der Äther-Benzol-Lösung blieb ein dickes

1) Dargestellt nach der Vorschrift von Oglialoro: Gazetta chem. Italiana. **27**. 2. 49 und **31**. 2. 77. — Jahresber. d. Chem. 1878 S. 820.

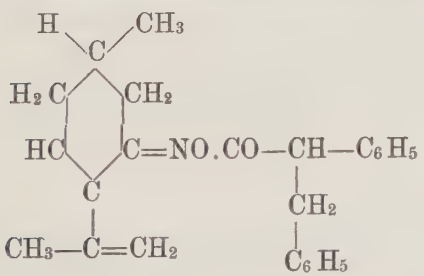
braunes Öl zurück, das nach einiger Zeit teilweise zu Krystallen erstarrte. Diese wurden durch Stehen auf Ton von anhängendem Öl befreit und aus Alkohol und Petroläther umkrystallisiert.

Das α-Phenylzimmtsäure-r-carvoxim krystallisierte aus verdünntem Alkohol in glänzenden weißen Nadeln, aus Petroläther in kleinen farblosen, durchsichtigen Nädelchen. Besonders schöne Krystalle bildete der reine Ester bei vorsichtigem Umkrystallisieren aus 96 %igem Alkohol. Aus diesem kam er in wasserhellen, rechteckigen, zusammengewachsenen Stäbchen heraus. Sein Schmelzpunkt lag bei 140°. Er ist ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, in Benzol, Äther, schwerer in kaltem Alkohol und Petroläther, fast unlöslich in Wasser. Aus 7,3 gr Chlorid wurden 3—4 gr reines α-Phenylzimmtsäure-r-rcarvoxim gewonnen. Die Polarisationsbestimmung in alkoholischer Lösung (ca. 10 %) ergab:

$$[\alpha]_D = +\text{ca } 34^0.$$

Bei guter Eiswasserkühlung und bei sehr vorsichtigem Arbeiten dürfte sich wohl eine weit günstigere Ausbeute erzielen lassen.

g) **α-Phenylhydrozimmtsäure-r-carvoxim.**



Das für die Gewinnung dieser Carvoximverbindung nötige Chlorid, wurde wie das α-Phenylzimmtsäurechlorid[1]) bereitet. Aus 12 gr α-Phenylhdroyzimmtsäure[2]) wurden etwa 10 gr α-Phenylhydrozimmtsäure chlorid gewonnen.

Es wurden 6,2 gr Carvoxim und 6,4 gr Pyridin in trocknem Benzol gelöst und dann unter zeitweiliger Kühlung und beständigem Umschütteln 9,8 gr α-Phenylhydrozimmtsäurechlorid in Benzollösung langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe des Chlorides wurde das Reaktionsgemisch am Rückflußkühler 5—10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und auf dem angegebenen Wege behandelt. Die trockne Äther-Benzol-Lösung hinterließ nach dem Verdunsten ein dickes Öl, aus dem sich bald kleine Krystalle abschieden, und das über Nacht krystallinisch erstarrte. Durch Abpressen auf Ton wurde die Krystallmasse von dem wenigen anhaftenden Öl befreit und mehrmals aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

Das α-Phenylhydrozimmtsäure-r-carvoxim krystallisierte aus Alkohol in schönen, glänzenden, weißen Nädelchen, die von außerordentlicher Feinheit, sternartig vereinigt waren. Sie zeigten den Schmelzpunkt 102°. Diese Substanz ist in Benzol und Äther sehr leicht löslich, in heißem Alkohol etwas weniger leicht, in Wasser gar nicht.

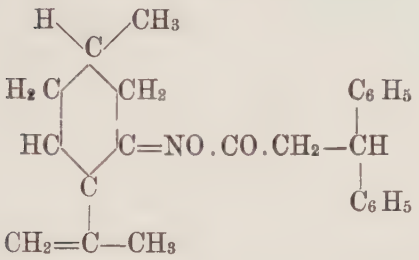
Die Ausbeute an reinem α-Phenylhydrozimmtsäure-r-carvoxim betrug 8 gr.

---

1) Siehe S. 39.

2) Dargestellt nach den Angaben von Oglialoro, Jahresber. d. Chem. 1878. 821.

h) **Diphenylpropionsäure-r-carvoxim.**



Das zur Herstellung des Diphenylpropionsäure-r-carvoxims erforderliche Diphenylpropionylchlorid wurde ganz analog dem α-Phenylzimmtsäurechlorid dargestellt[1]). Aus 10 gr Diphenylpropionsäure, die nach den Angaben von Liebermann und C. Hartmann[2]) bereitet wurde, entstanden 8,5 gr Diphenylpropionylchlorid.

5,3 gr Carvoxim und 5,2 gr Pyridin wurden in trocknem Benzol gelöst und dann unter beständigem Umschütteln 8,5 gr Diphenylpropionylchlorid in Benzollösung hinzugefügt. Nach einiger Zeit wurde das Reaktionsgemisch ohne Erwärmung nach der angegebenen Vorschrift weiter verarbeitet, und die trockne Äther-Benzol-Lösung zum Verdunsten hingestellt. Diese hinterließ ein dickes, braunes Öl, das erst nach 2 Tagen eine Abscheidung von sehr kleinen Krystallen zeigte und dann langsam zu einer Krystallmasse erstarrte. Der Körper wurde sodann auf Ton gut abgepreßt und einige Male aus Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser umkrystallisiert.

---

1) Siehe S. 39.
2) Ber. 21. 2124 (1894).

Das Diphenylpropionsäure-r-carvoxim bildete kleine, glänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 89—90°. Diese sind in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich, fast unlöslich in Wasser. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 6 gr.

Anhang.

Allgemeine Eigenschaften der übrigen hergestellten Carvoximverbindungen.

Ganz analog den im vorigen Abschnitt geschilderten Carvoximverbindungen wurden unter anderm noch:

1. Buttersäure- =
2. Phenylacetyl- =
3. Atropasäure- =
4. Hydratropasäure- =
5. Methylatropasäure- = r-Carvoxim

dargestellt.

Bei den Versuchen zeigte es sich jedoch, daß alle diese Verbindungen, dicke, bräunliche Öle bildeten, die auf keine Weise, selbst nicht nach wochenlangem Stehen zum Erstarren zu bringen waren. Auch erwies es sich als unmöglich, sie unverändert im Vakuum zu fraktionieren. Es war also eine völlige Reinigung der Substanzen unausführbar. Diese ist aber für die genauen optischen Untersuchungen unbedingt erforderlich, denn es ist ja möglich, daß Verunreinigungen einen großen Einfluß auf das optische Drehungsvermögen ausüben.

Im Hinblick auf diese Umstände, sowie unter Berücksichtigung der Tatsache, daß es auch nicht gelang, das Methacrylsäure-r-carvoxim darzustellen, änderte ich meine Arbeitsrichtung und studierte an Menthylester den Einfluß der Doppelbindung. Über die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen wird das folgende Kapitel handeln.

Zweiter Hauptteil.

Über den Einfluss der negativen Reste auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen.

A. Theoretischer Teil.

Abschnitt I.

Ergebnisse der optischen Untersuchungen.

In der ersten Abhandlung von Rupe[1]) war hauptsächlich der Einfluß auf das Drehungsvermögen einfacher Fettsäuren mit gerader Kette untersucht worden, wobei die doppelte Bindung verschiedene Lagen einnehmen konnte in Beziehung auf den optisch aktiven Komplex. Ganz allgemein stellte es sich hier heraus, daß die doppelte Bindung nur in der Stellung α, β einen wesentlich verstärkenden Einfluß auf das Drehungsvermögen ausübte, in der β, γ Stellung schon war dieser verstärkende Einfluß nur ein sehr geringer, während in weiterer Entfernung, also in der γ, δ oder δ, ε die doppelte Bindung sogar abschwächend wirkt. Ähnliches hat Tschugaeff für den Einfluß des Phenyl-

1) Ann. 327, 157 (1903).

restes festgestellt[1]), der auch um so stärker wirkte, um so näher er sich dem optisch aktiven Komplexe befand. Es wurde ferner bei dem Beispiele der Sorbinsäure[2]) gezeigt, daß hier die Wirkung der beiden Doppelbindungen sich addiert. Reduziert man die Sorbinsäure zur β-γ-Hexensäure, so geht das Drehungsvermögen sehr stark herunter. Auf die Arbeiten Rupes und seiner Schüler über den Einfluß der doppelten Bindung in zyklischen Verbindungen soll hier nicht näher eingetreten werden; im allgemeinen fanden sich dieselben Gesetzmäßigkeiten auch dort vor. Die Untersuchung der Hexahydrobenzoësäurementhylester und ihre Reduktionsprodukte ergaben mit Sicherheit die Anwesenheit von drei doppelten Bindungen im Benzol.

Seitdem ist durch die Arbeiten von Münther[3]), Lotz[4]), Dortschky[5]), Frisell[6]) und dann besonders durch meine, in dieser Arbeit niedergelegten Untersuchungen ein großes Material auf diesem Gebiete zusammengetragen worden; sodaß die Frage nach dem Einfluß der negativen Reste auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Verbindungen in einem ganz neuen Lichte erscheint.

---

1) Ber. 31, 1777 (1898).
2) Lotz, Diss. Basel 1903.
3) Diss. Basel 1904.
4) Diss. Basel 1903.
5) Noch nicht veröffentlichte Arbeit.
6) Ber. d. Chem. Ges. 1905 I, S. 104.

Tabelle der Zimmtsäuren (ohne β-Methyl).

Tabelle I.

Menthylester der	$[\alpha]_D$	Unterschied Hydrierungsdrehung
$C_6H_5-CH=CH-COOH$ Zimmtsäure	$-77{,}71^0$	
$C_6H_5-CH_2-CH_2-COOH$ Hydrozimmtsäure	$-58{,}48^0$	$19{,}23^0$
$C_6H_5-CH=C(CH_3)-COOH$ α-Methylzimmtsäure	$-62{,}60^0$	
$C_6H_5-CH_2=C(CH_3)-COOH$ α-Methylhydrozimmtsäure	$-50{,}73^0$	$11{,}87^0$
$C_6H_5-CH=C(C_6H_5)-COOH$ α-Phenylzimmtsäure	$-53{,}44^0$	
$C_6H_5-CH_2-CH(C_6H_5)-COOH$ α-Phenylhydrozimmtsäure	$-86{,}04^0$	$32{,}60^0$
$C_6H_5-C(C_6H_5)=CH-COOH$ β-Phenylzimmtsäure	$-37{,}92^0$	
$C_6H-CH(C_6H_5)-CH_2-COOH$ β-Phenylhydrozimmtsäure	$-61{,}72^0$	$23{,}80^0$

Menthylester der	$[\alpha]_D$	Unterschied Hydrierungs-drehung
$C_6H_5-CH=CH-COOH$ Zimmtsäure	$-77{,}71^0$	
$C_6H_5-C\equiv C-COOH$ Phenylpropriolsäure	$-71{,}77^0$	$5{,}94^0$

Betrachtet man auf Tabelle I die Zimmtsäuren und Hydrozimmtsäuren, so ihre Methyl- und ihre Phenylderivate, so sieht man, daß Zimmtsäure selbst sich normal verhält im Sinne der früher aufgestellten Regeln, denn wird sie reduziert, so geht das Drehungsvermögen, das unter dem Einfluß der doppelten Bindung ein hohes war, beträchtlich herunter. Ebenfalls noch normal verhalten sich α-Methyl und α-Methylhydrozimmtsäure. Die stark positive Methylgruppe übt in der α-Stellung keinerlei abschwächenden Einfluß aus, sodaß auch hier die hydrierte Säure beträchtlich schwächer dreht, als die ungesättigte Säure. Ganz anders wird das Bild, wenn man die Phenylzimmtsäuren betrachtet. Hier steht man vor der merkwürdigen Tatsache, daß die ungesättigten Säuren bedeutend schwächer drehen als die gesättigten. Es wird nachfolgend noch gezeigt werden, daß dies ein durchaus normales ist, daß überhaupt fast allgemein negative Reste das Drehungsvermögen sehr stark herabsetzen. Hier haben wir es mit starker Häufung von negativen Resten zu tun, zwei Phenylgruppen kombiniert mit einer doppelten Bindung, die das Drehungsvermögen sehr stark im negativen Sinne beeinflußen. Entfernen wir einen der negativen Reste, indem wir die doppelte Bindung hydrieren, so wird die Häufung aufgehoben und die Drehung steigt

sehr stark an, sodaß sie sogar in der α-Phenylhydrozimmtsäure die hohe Zahl von 86,04° erreicht.

Tabelle der Phenylessigsäurereihe.

Tabelle II.

Menthylester der	$[\alpha]_D$	Unterschied Hydrierungsdrehung
$C_6H_5-CH_2-COOH$ Phenylessigsäure	−67,57°	
$CH_2=C(C_6H_5)-COOH$ Atropasäure	1) 64,86° (Tollens) 2) 63,33°	
$CH_3-CH(C_6H_5)-COOH$ Hydratropasäure	61,85°	1) 3,01 2) 1,48
$CH_3-CH=C(C_6H_5)-COOH$ Methylatropasäure	−46.13°	
$CH_3-CH_2-CH(C_6H_5)-COOH$ Äthylphenylessigsäure	−20,78°?	25,35°
$C_6H_5-CH(C_6H_5)-COOH$ Diphenylessigsäure	66,70°	

Betrachtet man nun Tabelle II (Phenylessigsäure), so sieht man, daß die mit der Zimmtsäure isomere

Atropasäure sich insofern noch normal verhält, indem die Hydratopasäure schwächer dreht. Aber auch hier zeigt sich schon der starke Einfluß der benachbarten negativen Gruppen, indem die ungesättigte Säure nur wenig stärker dreht wie die gesättigte, und überdies die Atropasäure schwächer dreht, als die gesättigte Phenylessigsäure.

Es ist leider sehr zu bedauern, daß gerade in dieser Reihe die Drehungen einiger Ester nicht sicher sind. Der Atropasäureester ließ sich nicht destillieren und ist vermutlich nicht ganz rein gewonnen worden. Das Gleiche gilt für Äthylphenylessigsäure- und Methylatropasäuse-Menthylester.

Tabelle der Fettsäurereihe.

Tabelle III.

Menthylester der	$[\alpha]_D$	Unterschied Hydrierungsdrehung
$CH_3-CH=CH-COOH$ Crotonsäure	$-91{,}06^0$	
$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ Buttersäure	$-70{,}46^0$	$20{,}60^0$
$CH_2=C(CH_3)-COOH$ Metacrylsäure	$-91{,}76^0$	
$CH_3-CH(CH_3)-COOH$ Isobuttersäure	$-72{,}05^0$	$19{,}71^0$

Menthylester der	$[\alpha]_D$	Unterschied Hydrierungsdrehung
$CH_3-CH=C-COOH$ | CH_3 Angelikasäure	$-84{,}38^0$	20,41⁰
$CH_3-CH_2-CH-COOH$ | CH_3 α-Methybuttersäure	$-63{,}97^0$	
$CH_3-C=CH-COOH$ | CH_3 Methylcrotonsäure	$-88{,}60^0$	24,56⁰
$CH_3-CH-CH_2-COOH$ | CH_3 Methylbuttersäure	$-64{,}04^0$	

Ganz anders liegen die Dinge, wenn man die Tabelle III der Fettsäureester betrachtet. Hier herrscht eine große Regelmäßigkeit im Sinne der früher gegebenen Regel, denn da wir es hier mit keiner Häufung von negativen Resten zu tun haben, sondern nur eine einzige Doppelbindung vorhanden ist, so dreht ganz allgemein die nicht gesättigte Säure stärker als die gesättigte Säure. Man kann höchstens zeigen, daß die Einführung von Methylgruppen kleine Differenzen hervorbringt. Das, was Rupe früher Hydrierungsdifferenz genannt hat, d. h. der Unterschied zwischen der Drehung der gesättigten und der ungesättigten Verbindung, ist hier ziemlich konstant, und liegt zwischen 20 und 25^0.

Tabelle IV.

Menthylester der	$[\alpha]_D$
$CH_3-CH=CH-COOH$	$-91{,}06^0$
$C_6H_5-CH=CH-COOH$	$-86{,}65^0$
$CH_2=C(CH_3)-COOH$	$-91{,}76^0$
$CH_2=C(C_6H_5)-COOH$	$-67{,}40^0$
$CH_3-C(CH_3)=CH-COOH$	$-88{,}60^0$
$CH_3-C(C_6H_5)=CH-COOH$	$-65{,}89^0$
$C_6H_5-C(C_6H_5)=CH-COOH$	$-37{,}92^0$

Es ist nun außerordentlich lehrreich, auf Tabelle IV zu sehen, wie das Drehungsvermögen beeinflußt wird, wenn man in ungesättigten Säuren sukzessive die Methylgruppen durch die Phenylgruppen ersetzt. Je mehr die Methylgruppen verschwinden und an ihre Stelle die negativen Phenylgruppen treten, um so mehr geht das Drehungsvermögen herunter. Ist aber die doppelte Bindung aufgehoben, so kann die Phenylgruppe unmittelbar neben dem aktiven Komplexe einen verstärkenden Einfluß ausüben, z. B. α-Phenylhydrozimmtsäure.

Jetzt wird auch verständlich, weshalb die aktiven

Ester der Phenylpropiolsäure[1]) schwächer drehen als die Ester der Zimmtsäure. Der Propiolsäurementhylester dreht ca. 15° schwächer als der Zimmtsäurementhylester. Die dreifache Bindung ist eben noch negativer als die doppelte Bindung, sodaß wir hier wieder eine Häufung von negativen Resten haben. Hierher gehört auch der von Rupe und Frisell[2]) gefundene Cinnamal-campher, der bedeutend schwächer dreht, als der von beiden untersuchte Benzalkampher. Auch hier eben auch eine starke Häufung negativer Reste.

Sehr interessant ist auch der Fall, wenn in die Propionsäure Phenylgruppen eingeführt werden. Ersetzt man in der Propionsäure Methyl durch Phenyl, so kommt man zur Phenylessigsäure, welche 7,49° schwächer dreht als jene (s. Tab. V).

Tabelle V.

Methylester der	$[\alpha]_D$	Unterschied Hydrierungsdrehung
CH_3-CH_2-COOH Propionsäure	$-75{,}51^0$	
$C_6H_5-CH_2-COOH$ Phenylessigsäure	$-67{,}57^0$	$7{,}49^0$
$C_6H_5-CH(C_6H_5)-COOH$ Diphenylessigsäure[3])	$-66{,}70^0$	$0{,}87^0$

1) Schon von Walden beim Propiolsäureamylester gefunden. Ztschr. f. physik. Ch.

2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1905. Bd. I, S. 104.

3) Dieser Ester ist nicht von mir dargestellt, sondern von meinem Kollegen Häusler, der diese Arbeit fortsetzt.

Ersetzt man in dieser noch ein H-Atom durch die Phenylgruppe, was zur Diphenylessigsäure führt, so geht das Drehungsvermögen wiederum herunter, allerdings nur um ca. 1° (s. Tab. V). Jedenfalls hätte man es früher für unmöglich gehalten, daß der Diphenylessigsäurementhylester schwächer dreht als der Phenylessigsäure- und Propionsäurementhylester.

Eine ganz besondere und anfangs gar nicht zu erklärende Stellung nimmt die β-Methylhydrozimmtsäure ein. Sie dreht 15,07° stärker als die entsprechende Zimmtsäure, und es war absolut nicht einzusehen, wie so die positive Methylgruppe denselben Einfluß ausübt, wie eine Phenylgruppe. Da nun aber bei dem Übergang von der ungesättigten zur gesättigten Säure das β-Kohlenstoffatom asymetrisch geworden ist, so lag der Gedanke nahe, daß das Menthol hier spaltend gewirkt habe, und diese Säure selbst optisch aktiv geworden sei. Es hätte hier z. B. in überwiegender Menge ein linksdrehendes Atom entstehen können, dessen Drehung sich zu der des Menthols dazu addierte. In der Tat war das der Fall. Durch die Verseifung dieses Esters wurde eine optisch-aktive linksdrehende Säure gewonnen. $[\alpha]_D = -$ ca. 8° entspricht. Durch diesen Fall von optischer Superposition ist nun diese Ausnahmestellung der β-Methylhydrozimmtsäure aufgeklärt.

Tabelle VI.

Methylester der		$[\alpha]_D$
Sorbinsäure	$CH_3-CH=CH-CH=CH-COOH$	−88,53°
Hydrosorbinsäure	$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-COOH$	−65,11°
α-β-Hexensäure	$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH-COOH$	−68,38°
Capronsäure	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$	−64,86°

Methylester der		$[\alpha]^D$
Cinnamenylacrylsäure	$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-COOH$	$-75{,}14^0$
ε-Phenyl-β-γ-Pentensäure	$C_6H_5-CH_2-CH=CH-CH_2-COOH$	$-47{,}54^0$
ε-Phenyl-Valeriansäure	$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$	$-33{,}86^0$
β-δ-Dimethylsorbinsäure	$CH_3-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=CH-COOH$	$-59{,}80^0$
β-δ-Dimethylhydrosorbinsäure	$CH_3-CH(CH_3)-CH=C(CH_3)-CH_2-COOH$	$-68{,}51^0$
β-δ-Dimethylcapronsäure	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-COOH$	$-57{,}38^0$
Phenyl-cinnamenylacrylsäure	$CH=CH-CH=C(C_6H_5)-COOH$	$-3{,}96^0$
Amylester	$CH_2(C_6H_5)-CH=CH-CH(C_6H_5)-COOH$	$-6{,}86^0$
	$CH_2-CH_2-CH=C(C_6H_5)-COOH$	$-4{,}24^0$
	$CH_2-CH_2-CH_2-CH(C_6H_5)-COOH$	$-4{,}6^0$
β-Methylzimmtsäure	$C_6H_5-C(CH_3)=CH-COOH$	$-65{,}89^0$
β-Methylhydrozimmtsäure	$C_6H_5-CH(CH_3)-CH_2-COOH$	$-80{,}96^0$

Betrachtet man Tabelle VI, so hat man zunächst den Fall der Sorbinsäure[1]), wir haben hier zwei Doppelbindungen in der sog. konjugierten Stellung. Frühere Annahmen von Rupe, daß hier der Einfluß der beiden doppelten Bindungen sich addiere, ist jedenfalls nicht richtig. Denn, obwohl hier eine doppelte Bindung in derselben Stellung steht, wie in der Crotonsäure, dreht sie doch schwächer als diese, sodaß die Reduktion zu der zweiten doppelten Bindung die erste abschwächt. Die β-γ-Hexensäure ergibt eine starke Abnahme der Drehung. Verschiebung der Doppelbindung in die α-β-Stellung in die Nähe des aktiven Komplexes gibt eine Zunahme. Vollständige Reduktion zur Capronsäure gibt die schwächste Drehung in dieser Reihe. Ebenfalls normal verhalten sich die von Münter untersuchte Cinnamenylacrylsäure und ihre Reduktionsprodukte. Eine Häufung der negativen Reste scheint hier nicht stattzufinden. Die beiden doppelten Bindungen sind nicht genügend stark negativ, und die Phenylgruppe ist zu weit entfernt. Aber es ist charakteristisch, daß die Cinnamenylacrylsäure 13,39° schwächer dreht als die Sorbinsäure, die an Stelle der Phenylgruppe die Methylgruppe besitzt.

Ganz anormal werden die Verhältnisse, wenn man die von Lotz untersuchte β-δ-Dimethylsorbinsäure betrachtet und ihre Reduktionsprodukte. Dort dreht die Säure mit den beiden Doppelbindungen bedeutend schwächer als ihr Reduktionsprodukt die β-δ-Dimethylhydrosorbinsäure und kaum stärker als die ganz reduzierte, gesättigte β-δ-Dimethylcapronsäure. Hier kann von einer Häufung negativer Reste nicht die Rede sein.

---

1) Anm. 327, S. 168.

Haben wir es hier doch einfach mit dem Eintritt zweier positiver Methylgruppen in die Sorbinsäure zu tun. Genau ebenso verhalten sich die von Dortschky studierten (noch unveröffentlichte Arbeit) Amylester der Phenylcinnamenylacrylsäure und ihre Reduktionsprodukte. Hier könnte man zwar die Anomalien nach der Regel der Häufung der negativen Reste erklären, da die Dinge hier genau sich so verhalten, wie bei den Phenylzimmtsäuren. Allein, warum verhalten sich Dimethylsorbinsäure und ihre Reduktionsprodukte genau ebenso, wo an Stelle der Phenylreste Methylgruppen stehen?

Bevor auf eine Erklärung dieser Erscheinungen eingetreten werden soll, möge noch Tabelle VII betrachtet werden:

Tabelle VII.

Methylester der		$[\alpha]_D$
Capronsäure	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$	$-64{,}86^0$
Phenylvaleriansäure	$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$	$-33{,}86^0$
Hydrosorbinsäure	$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-COOH$	$-65{,}11^0$
δ-Phenyl-β-γ-petensäure	$C_6H_5-CH_2-CH=CH-CH_2-COOH$	$-47{,}54^0$
Sorbinsäure	$CH_3-CH=CH-CH=CH-COOH$	$-88{,}53^0$
Cinnamenylacrylsäure	$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-COOH$	$-75{,}14^0$
Essigsäure	CH_3-COOH	$-79{,}42^0$
Benzoësäure	C_6H_5-COOH	$-90{,}9^0$
Propionsäure	CH_3-CH_2-COOH	$-75{,}51^0$
Phenylessigsäure	$C_6H_5-CH_2-COOH$	$-69{,}57^0$

Man sieht, wie hier in Säuren mit langer Kette immer die endständige CH_3-Gruppe durch die Phenylgruppe ersetzt wird, was ausnahmslos ein starkes Heruntergehen der Drehung bewirkt. Mit Ausnahme des Falles Essigsäure und Benzoësäure, denn hier befindet sich ein negativer Rest direkt mit dem asymetrischen Komplex (Carboxyl) verbunden. Sowie sich aber eine CH_2-Gruppe einschiebt, wird das Drehungsvermögen kleiner. Nimmt aber die Wirkung der Phenylgruppe auf das asymetrische Kohlenstoffatom mit zunehmender Entfernung ab? Auf den ersten Blick möchte es so scheinen. Indessen ist der Satz von Tschugaeff[1]): „Mit allmählicher Entfernung eines inaktiven Substituenten vom asymetrischen Komplex wird dessen Wirkung stufenweise abgeschwächt, um endlich ganz zu verschwinden", für die Phenylgruppe nicht richtig, denn sonst müßte in einer gewissen Entfernung der Einfluß der Phenylgruppe ein so schwacher werden, daß es ohne Wirkung wäre, wenn man jene durch die Methylgruppe ersetzte. Aber gerade das Gegenteil ist der Fall. Ersetzt man am Ende der langen Kette der Capronsäure CH_3 durch C_6H_5, so erhält man eine Drehungsdifferenz von über 30^0, und dieselben starken Differenzen finden wir auch bei den anderen langen Ketten dieser Reihe. Auch in großer Entfernung ist demnach die Wirkung der Phenylgruppe noch eine sehr starke. Reduziert man dagegen eine doppelte Bindung in der β-γ-Stellung oder γ-δ-Stellung, so ist die Wirkung eine sehr geringe. Es ist indessen kaum anzunehmen, daß bei einer derartig großen Entfernung der Phenylgruppe vom asymetrischen Komplex (negativer Einfluß

1) Ber. **31**, S. 1781. 1898.

der Phenylgruppe) auf den asymetrischen Komplex noch ein großer sein kann. Es müssen hier noch andere Ursachen im Spiele sein, Ursachen dynamischer Art.

Vertauscht man die Phenylgruppe durch die Methylgruppe, so führt man ein fünfmal so schweres Gewicht an Stelle jener ein, (Mol. Gew. von $CH_3 = 15$; Mol. Gew. von $C_6H_5 = 78$.) Sollte diese große Gewichtsänderung wirklich ohne Einfluß sein? Das ist kaum anzunehmen. Das asymetrische Kohlenstoffatom ist ein solch feiner Mechanismus, daß er derartige Gewichtsänderungen sicherlich durch eine Drehungsänderung anzeigen wird. Die dynamische Wirkung der schweren Phenylgruppen kann man sich auf zweierlei Weise vorstellen:

I. Eine Hebelwirkung. Dann müßte hier ein Drehpunkt gesucht werden, der im Falle dieser Menthylester entweder im asymetrischen Kohlenstoffatom selbst liegen würde, oder, was wahrscheinlicher erscheint, im Kohlenstoffatom der Säure, weil jenseits sich die Wirkungen der Phenylgruppe bemerkbar machen. Die meisten der bisher bekannten Erscheinungen auf diesem Gebiete lassen sich mit Hülfe dieser Annahme befriedigend erklären. Ja, es scheint sogar, als ob auch die Alkylgruppen imstande wären, derartige Hebelwirkungen auszulösen. Wie ein Blick auf Tabelle VIII lehrt, bedingt eine Verschiebung der Methylgruppe von der α-Stellung in die β-Stellung stets eine Veränderung der Drehung, die, wenn sie auch gering ist und teilweise unter die Fehlergrenze fällt, doch stets in demselben Sinne verläuft; allerdings eine Zunahme der Drehung bewirkend.

Tabelle VIII.

Menthylester der	$[\alpha]_D$
$CH_3-CH=C(CH_3)-COOH$	$-84{,}38^0$
$CH_3-C(CH_3)=CH-COOH$	$-88{,}60^0$
$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-COOH$	$-63{,}97^0$
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-COOH$	$-64{,}02^0$
$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$	$-70{,}46^0$
$CH_3-CH(CH_3)-COOH$	$-72{,}05^0$

II. Es finden Biegungen der Kette statt; dies würde vielleicht den sonst schwer zu verstehenden Fall der Dimethylsorbinsäure erklären. Hier treten Alkylgruppen auf die Seite von zwei konjugierten doppelten Bindungen[1]). Die Frage, ob die Kohlenstoffatome in einer doppelten Bindung sich näher oder entfernter stehen, als in einer einfachen, ist noch nicht definitiv gelöst. Doch neigt wohl die Mehrzahl der Chemiker dahin, sie als entfernter stehend zu betrachten. Auf alle Fälle ist die Kette an dieser Stelle anders gebildet als in einer einfachen Bindung, und es ist wohl möglich, daß die Kette an dieser Stelle viel leichter durchgebogen werden kann, sodaß schon die leichten Alkylgruppen

1) Horstmann, Ber. 20, 766 (1887). Brühl, Ztschr. f. physik. Ch. 140 (1891).

... wie in der Dimethylsorbinsäure von Lotz genügen, um eine solche Durchbiegung hervorzurufen, die sich dann wiederum durch verändertes Drehungsvermögen kundgibt.

Es ist mit Bestimmtheit zu hoffen, daß auf diesem Gebiete durch das Experiment noch vieles wird erreicht werden können, dahin zielende Arbeiten sind im Basler Universitätslaboratorium II im Gange.

Abschnitt II.

Zur Synthese der Diphenylacrylsäure, der β-Methylzimmtsäure, der Äthylphenylessigsäure.

Ein Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit einigen Säuresynthesen, die in das Gebiet der aromatischen Chemie fallen.

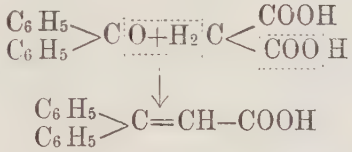
Zunächst komme ich zur Synthese der Diphenylacrylsäure. Für die Darstellung dieser Säure war der Weg bereits gewiesen. Massot[1]) hatte vor längerer Zeit die Darstellung der Dimethylacrylsäure durch Kondensation von Aceton mit Malonsäure nicht ohne Erfolg versucht. Ferner ist schon öfter mit Erfolg die fruchtbare Bromessigesterkondensation auf die Darstellung ungesättigter Säuren übertragen, indem man von einem ungesättigten Keton ausging. Z. B. hatte Rupe[2]) die Dimethylsorbinsäure dargestellt, Barbier und Bouveault die Geraniumsäure und Thiemann die Isogeraniumsäure.

1) Ber. 27. 2. 1225. (1894).

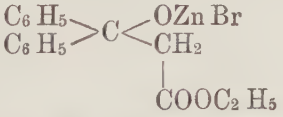
2) Rupe bei Lotz, Doppelbindung und Drehungsvermögen. Diss. Basel 1903. S. 18.

Bevor ich die Bromessigesterkondensation[1]) erprobte, legte ich die Art der Einwirkung von Benzophenon auf Malonsäure bei Gegenwart eines wasserabspaltenden Mittels fest. Diese Reaktion wäre eine bequeme Darstellungsmethode für die bisher nicht ganz leicht zugängliche Säure gewesen.

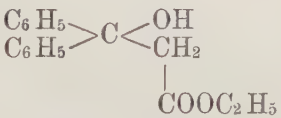
Die Kondensation der Malonsäure mit Benzophenon blieb jedoch trotz mannigfacher Änderung der Versuchsbedingungen fast ohne Ergebnis und nennenswerte Ausbeute:



Ich kondensierte also nach der von Wallach verbesserten Methode von Reformatzky[2]) Benzophenon mit Bromessigsäureäthylester in Benzollösung mit Zink. Das primär entstehende Produkt:



wird durch Säuren in Zn(OH)Br und β-oxy-β-phenylhydrozimmtsäureester hydrolysiert:



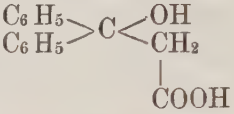
Aus diesem Ester suchte ich durch Wasserabspaltung den ungesättigten Diphenylacrylsäureester

1) Chem. Zentralblatt 1887 S. 1249. Ber. 20. 1210 (1887). Ber. 28. 2842 (1895).

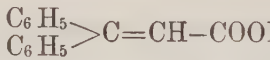
2) Ber. 28. 2842 (1895).

herzustellen. Wie ich aber fand, verliert der Oxyester weder bei der Destillation noch bei der alkalischen Verseifung Wasser.

Durch Verseifen lieferte dieser die β-oxy-β-phenylhydrozimmtsäure,



die als Diphenylhydracrylsäure bezeichnet werden kann. Diese Säure spaltete schon in der Kälte mit Essigsäureanhydrid-Wasser ab und ging in die gesuchte ungesättigte β-Phenylzimmtsäure (Diphenylacrylsäure) über,

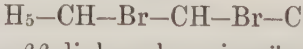


deren Konstitution dadurch bewiesen wurde, daß bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat glatt Benzophenon entstand. Um dieses näher zu charakterisieren wurde das Oxim dargestellt.

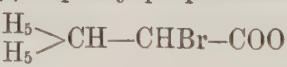
Auf dem angegebenen Wege ließ sich die Säure verhältnismäßig bequem und in guter Ausbeute gewinnen. Die von Kohler und Johnstin[1]) befolgte Methode ist zwar theoretisch recht interessant, praktisch aber wenig bequem und ausgiebig.

Sie erhielten durch die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf α-Bromzimmtsäureäthylester ein Additionsprodukt, aus dem sich mit Wasser

1. α-Brom-ββ-diphenylpropiophenon



2. α-Brom-ββ-diphenylpropionsäureäthylester.



bildet.

1) Chem. Zentralblatt 1905 I. 523.

Der α-Brom-$\beta\beta$-diphenylpropionsäureäthylester wird nach der sehr unbequemen Entfernung des α-Brom-$\beta\beta$-diphenylpropiphenon durch Bromwasserstoffabspaltung und Verseifung in die ungesättigte Diphenylacrylsäure (daneben bildet sich Benzoësäure)

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH{-}COOH$$

übergeführt.

Ebenso scheinen schon Kohler und Heritage[1]) die Diphenylacrylsäure, wenn auch nur in geringer Ausbeute, auf folgendem Wege erhalten zu haben:

Zimmtsäureäthylanilid gibt zunächst mit Phenylmagnesiumbromid kondensiert als Hauptprodukt:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH{=}C\,(NC_2H_5\,.\,C_6H_5)\,OMg\,Br$$

Dieses liefert durch Hydrolyse Diphenylpropionsäureäthylanilid:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2\,.\,CON\,(C_2H_5)\,C_6H_5,$$

das durch Addition von Brom und darauffolgender Spaltung mit konzentrierter Salzsäure in die Diphenylbrompropionsäure übergeführt wird:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH\,Br{-}COOH$$

(daneben bildet sich Äthylanilin!)

Diese Säure spaltet beim Kochen mit alkoholischem Kali Bromwasserstoff ab und geht in die Diphenylacrylsäure (β-Phenylzimmtsäure) über.

Kohler und Johnstin geben als Schmelzpunkt 155°, Kohler und Gertrude Heritage gar 142°

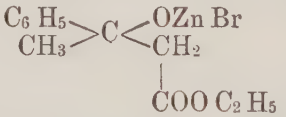
---

1) Chem. Zentralblatt 1905 p. 54.

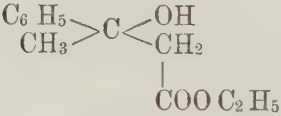
an, während ich für die reine, nach der bekannten Bromessigesterkondensation dargestellten β-Phenylzimmtsäure einen Schmelzpunkt von 162° fand. Jedenfalls geht aus dieser Beobachtung zur genüge hervor, daß Kohler und Johnstin, Kohler und Heritage bei den recht umständlichen Synthesen nie einen einheitlichen Körper in Händen gehabt haben. Obwohl sich die Angaben in betreff der chemischen Eigenschaften im allgemeinen bestätigten.

Es lag nun nahe auf analoge Weise Acetophenon mit Bromessigester zu kondensieren und so die β-Methylzimmtsäure zu erhalten.

Durch Einwirkung von berechneten Mengen Acetophenon und Bromessigsäureäthylester unter Vermittelung von Zink in Benzollösung gelangte ich nach quantitativen Verlauf zunächst zur Verbindung:



Diese wurde mit Wasser zerlegt und ergab den Oxyester:



Durch Wasserabspaltung entstand der ungesättigte Ester, der zur β-Methylzimmtsäure:

verseift wurde.

Auch G. Schröter[1]) ist es gelungen, die β-Methyl-

1) Ber. 37. 1. 1090. (1904); Ber. 40. 2. 1593 (1907).

zimmtsäure durch Kondensation von Acetophenon, mit Jodessigsäureäthylester mittels Magnesium darzustellen. Er deutete den Mechanismus der Reaktion folgendermaßen:

I. $\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}O + JMg\,CH_2\,COO\,C_2H_5 = \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OMgJ\\CH_2\,COO\,C_2H_5\end{matrix}$

II. $\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OMgJ\\CH_2\,COO\,C_2H_5\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\CH_2{-}COO\,C_2H_5\end{matrix} + MgO + JH$

III. $\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\CH_2{-}COO\,C_2H_5\end{matrix} - H_2O = \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH{-}COO\,C_2H_5$

Wie ich aber fand ist es weitaus besser nach der oben beschriebenen Methode die Kondensation mit Bromessigsäureäthylester mittels Zink auszuführen. Die Anwendung von Bromessigester und Zink empfiehlt sich deshalb vor der von Jodessigester und Magnesium, weil bei dieser nach der Angabe Schröters das erhaltene Produkt zuweilen bei der Destillation im Vakuum nicht vollständig Wasser abspaltet und nur zum Teil ungesättigten Ester liefert. Nach meinen Ergebnissen spaltet dagegen der Oxyester jedesmal glatt Wasser ab. Auch die durch Verseifung mit 10%iger Natronlauge erhaltene ungesättigte β-Methylzimmtsäure fiel beim Ansäuern unter Kühlung sofort fest im flockigen Zustande aus, während Schröter angibt, daß ca. 25% eines halbfesten, unter vermindertem Drucke destillierbaren Öls von styrolähnlichem Geruch beigemengt sind[1]).

1) Ber. **37**. I. 1092 (1904); **40**. II. 1593 (1907).

Die Ausbeute an β-Methylzimmtsäure wurde demnach durch Ersatz des lästigen Jodessigsäureäthylesters durch Bromessigsäureäthylester wesentlich erhöht.

Ein kleiner Abschnitt dieser Arbeit wurde bereits im Auszuge veröffentlicht[1]). Durch eine darauffolgende Publikation von G. Schröter werde ich jedoch zu einer Erwiderung genötigt, da G. Schröter[2]) die erzielten Resultate anzweifelt.

Meine Erklärung, daß die Bromessigestersynthese bei Kondensationen von Ketonen bei weitem die besten Erfolge liefert stützt sich auf neuere Mitteilungen Wallachs[3]) und Rupes, die G. Schröter nicht zu kennen scheint.

Ganz unabhängig von diesen Arbeiten kam ich zu meinen Ergebnissen.

Aus der β-Methylzimmtsäure konnte ich durch Reduktion mittels 3%igem Natriumamalgam in der Wärme (50—60°) leicht die gesättigte β-Methylhydrozimmtsäure

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH—CH_2—COOH$$

gewinnen.

Kohler[4]) erhielt die β-Methylhydrozimmtsäure durch Abbau aus dem Additionsprodukt von Benzalmalonester und Methylmagnesiumjodid.

---

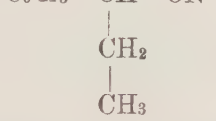
1) Ber. **40**. IV. 4537 (1907).

2) Ber. **41**. I. 5—12 (1908).

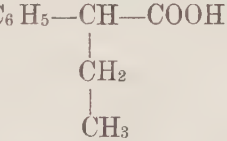
3) Ann. **314**, 147, 151. (1900); **314**, 160. (1900); **323**, 138. (1902); **323**, 135. (1902); **323**, 159. (1902); **343**, 51. (1905); **347**, 316. (1906); **347**, 324. (1906); **343**, 51. (1905).

4) Amer. chem. Journal **34**, 147 (1905).

Nun komme ich zur Synthese der Äthylphenylessigsäure. Diese Säure war bis jetzt nach der einzigen bekannten von Neure[1]) i. J. 1889 entdeckten Synthese sehr schwer zugänglich. Neure erhielt durch Einwirkung molekularer Mengen von Benzylcyanid, Jodäthyl und festen Natron nach sehr schlechtem Reaktionsverlauf[2]) zunächst das Nitril der Äthylphenylessigsäure, das Äthylbenzylcyanid:

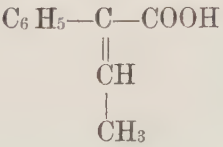


Dieses liefert dann durch Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure die Äthylphenylessigsäure:



Da ich eine größere Menge dieser Säure brauchte, so habe ich zu ihrer Gewinnung eine neue Synthese ausgearbeitet, die bedeutend bessere Ausbeute liefert.

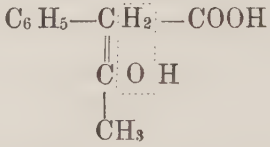
Bei dem neuen Verfahren ging ich von der ungesättigten Säure aus, die der Äthylphenylessigsäure entspricht, nämlich von der Methylatropasäure:



1) Ann. d. Chem. **250**, 153—154.

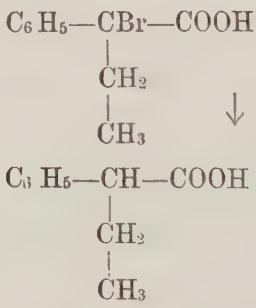
2) In besserer Ausbeute erhielt V. Meyer die entsprechende Methylverbindung. Ann. 250, 123.

Diese Säure stellte ich mit einigen Abänderungen nach den Angaben von Oglialoro[1]) durch Einwirkung von phenylessigsaurem Natrium, Paraaldehyd und Essigsäureanhydrid dar:



Durch Reduktion führte ich dann die ungesättigte Methylatropasäure in die gesättigte Äthylphenylessigsäure über.

Von vornherein wenig aussichtsvoll war die Addition von Bromwasserstoff an die doppelte Bindung und die Reduktion der bromierten Säure in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub:

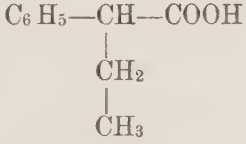


Trotz vielfacher Versuche war das Halogenwasserstoff-Additionsprodukt nicht zum Krystallisieren zu bringen und infolgedessen nicht rein darzustellen.

In ganz anderer Weise wirkte die Reduktion mit Natriumamalgam. Die gewünschte Reaktion trat ein.

1) Gaz. chem. Italiana 15, 1885 S. 514—516 Ber. 19 Ref. Bd. 251.

Die Methylatropasäure lagerte beim Kochen mit 3%igem Natriumamalgam an die doppelte Bindung Wasserstoff an und ging in die gesättigte Äthylphenylessigsäure:



bei einer Ausbeute bis zu 40—50% der Theorie über.

Die auf diesem Wege erhaltene Äthylphenylessigsäure wurde durch ihren Menthylester charakterisiert und ihre Eigenschaften entsprachen den Angaben Neures[1]). Sie war in soda-alkalischer Lösung gegen Kaliumpermanganat beständig.

1) Neure, Ann. 250, 154.

B. Experimenteller Teil.

Abschnitt I.

§ 1. Methode zur Darstellung der Menthylester.

Menthylester organischer Säuren werden bekanntlich auf drei Wegen dargestellt:

1. Aus den entsprechenden Säurechloriden durch Zusammenwirken mit Menthol nach B. Cohen[1]) und Tschugaeff[2]).

2. Durch Einwirkung der entsprechenden Säurechloride auf das Menthol bei Anwesenheit von Pyridin in Benzollösung (Methode Rupes)[3]).

3. Durch Einwirkung der Säurechloride auf das Menthol in Gegenwart von Pyridin, wobei die Chloride kurz zuvor durch Wechselwirkung zwischen den Natriumsalzen der Säuren und Phosphoroxychlorid in Benzol lösung gebildet werden. (Ebenfalls nach Rupe)[3]).

Das erste und ursprüngliche Verfahren hat wesentliche Nachteile, die seine Anwendung beschränken. Zunächst schließen zu hohe Temperaturen die Möglichkeit einer teilweisen Inaktivierung nicht aus. Ferner erhält man leicht chlorhaltige Ester, was unbedingt

1) Chem. Soc. 79, 1305 (1901).
2) Ber. **31**, 363, 1777 (1898).
3) Ann. **327**, 171 (1903).

vermieden werden muß, da die Halogene, wie schon Walden[1]) zeigte, einen großen Einfluß auf das optische Drehungsvermögen haben. Endlich wird die schädliche Bildung von Phosphorsäureestern stark begünstigt, die den Estern hartnäckig anhängen und sich nicht ohne beträchtliche Verluste, sei es durch Krystallisation, sei es durch Destillation entfernen lassen.

Diese Nachteile werden bei Befolgung des folgenden Verfahrens beseitigt, das eine Modifikation der mit 2 bezeichneten Methode Rupes darstellt.

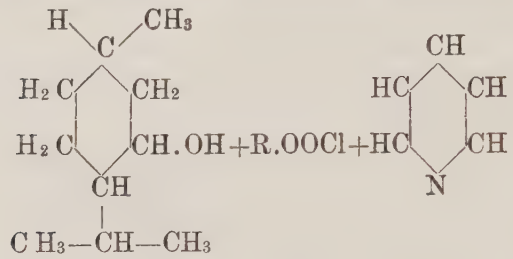
Die Säure wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphortrichlorid versetzt und unter Umschütteln des mit einem Steigrohr und angesetzten Chlorcalciumrohr versehenen Rundkölbchen auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einer Viertelstunde ist die Reaktion gewöhnlich beendet. Das geht daraus hervor, dass die als wasserhelle Schicht am Boden des Gefäßes abgeschiedene phosphorige Säure nicht mehr zunimmt. Das Kölbchen wird nun einige Minuten mit Eiswasser abgekühlt, um die phosphorige Säure zähflüssiger zu machen, das leicht bewegliche Chlorid in wasserfreiem Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium versetzt und zur vollständigen Abscheidung der phosphorigen Säure einige Stunden stehen gelassen. Die ätherische Lösung läßt sich dann leicht durch Dekantieren von dieser abscheiden. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird das Chlorid im Vakuum destilliert, oder soweit es fest ist umkrystallisiert.

Das sorgfältig gereinigte Chlorid = 1 Mol. wird nunmehr in trocknem Benzol gelöst und einer Benzollösung von etwas mehr als 1 Molekül Menthol und

---

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 638.

$1^1/_2$ Molekülen **chemisch reinen Pyridin**[1]) unter beständigem Umschütteln langsam zugetropft. Die sofort unter Selbsterwärmung eintretende Umsetzung



Menthol Säurechlorid Pyridin =

$C_{10}H_{19}OOCR + C_5H_5NHCl$
Menthylester

wird durch etwa einstündiges Erwärmen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Sodann wird zur Entfernung des salzsauren Pyridins das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt, die Benzollösung abgehoben und Benzol, überschüssiges, nicht verbrauchtes Menthol und Pyridin mit Wasserdampf übergetrieben. Die nur wenig oder gar nicht flüchtigen Ester werden mit Sodalösung zur Entfernung der unveränderten Säure kräftig durchgeschüttelt, in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium

---

1) Nur ausnahmsweise wurde eine größere Menge Pyridin versuchsweise angewendet, ohne daß dadurch eine Erhöhung der Ausbeute erzielt werden konnte. In jedem Falle muß nach beendeter Reaktion die Flüßigkeit stark nach Pyridin riechen. Merkwürdigerweise stellte sich heraus, daß bei Anwendung von trocknem technischen Pyridin die Ausbeuten wesentlich geringer sind, und wie später festgestellt wurde, bei der Einwirkung hochsiedende Kondensationsprodukte entstanden waren, die die Lösung schön rot färbten und eine Kristallisation stark beeinflußten.

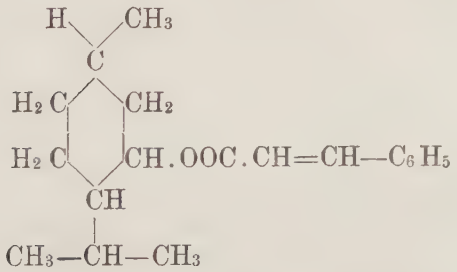
und dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum fraktioniert; oder soweit sie fest sind in alkoholisch wässriger Lösung mit Tierkohle gekocht und wiederholt umkristallisiert.

Abschnitt II.

Menthylester der Zimmtsäurereihe.

Die Menthylester der Zimmtsäurereihe sind mit Ausnahme des nicht krystallinischen Zimmtsäureesters prachtvoll krystallisierte Körper. Ihre Schmelzpunkte liegen zwischen 30° und 83°. Sie sind in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

§ 2. Zimmtsäurementhylester.



a) Darstellung des Zimmtsäurechlorids.

Zur Darstellung des Zimmtsäurechlorids wurde das von C. Liebermann[1]) beschriebene Verfahren benutzt.

---

1) Ber. **21**, 3372 (1888).

Es siedete glatt fast ohne Vor- und Nachlauf bei 131° bei 11 mm Druck. Das übergegangene schwach gelbliche Öl erstarrte beim Abkühlen sofort zu einer schönen weißen Krystallmasse, die bei 35° wieder schmolz.

b) **Bildung des Zimmtsäurementhylesters.**

16 gr Menthol und 13 gr Pyridin wurden in trocknem Benzol gelöst und unter beständigem Umschütteln der Lösung 16,6 gr Zimmtsäurechlorid in Benzollösung allmählich zugetropft. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt und der entstandene Ester, durch Übertreiben von Benzol, Pyridin und überschüssigem Menthol mit Wasserdampf, isoliert. Er schied sich im Destillationskolben als ein hellgelbes Öl ab, das nur wenig leichter als Wasser war. Es wurde mit Sodalösung zur Entfernung der überschüssigen Säure gut durchgeschüttelt, in Äther aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet. Aus der getrockneten ätherischen Lösung erhielt ich den Zimmtsäurementhylester in fast quantitativer Ausbeute als ein hellgelbes Öl, das im Luftbad bei 10 mm Druck bei 215° nicht ohne Zersetzung überging. Die Ausbeute betrug 25,5 gr.

Um den Ester frei von jeglichen Zersetzungsprodukten zu machen wurde er mehrmals in einem mit einer Quecksilberluftpumpe erzeugten Vakuum destilliert.

Bei der ersten Destillation erhielt ich als Vorlauf ein teilweise erstarrendes Öl; alsdann wurde zwischen 134° und 138° bei 1—½ mm Druck ein fast farbloses Öl aufgefangen.

Bei der zweiten Destillation erhielt ich als Vorlauf ein gelbes, zwischen 125° und 130° bei ½—¼ mm Druck,

nach Menthol riechendes Öl; dann ein in der Hauptmenge bei 134° bei ½ mm Druck übergehendes Öl.

Letzteres Öl zum dritten Male destilliert gab als Hauptfraktion mit 4 gr Ausbeute ein

bei ¼ mm Druck zwischen 111° und 112°

übergehendes schweres Öl. (Die Ölbadtemperatur lag bei 132°.)

Der reine Zimmtsäurementhylester stellte ein wasserklares, ganz ungemein zähflüssiges Öl dar, von mentholartigem Geruch, das trotz mannigfacher Änderung der Versuchsbedingungen nicht zum Krystallisieren zu bringen war. In den meisten organischen Solvenzien ist der Ester sehr leicht löslich.

Eine Analyse lehrte, daß der Zimmtsäurementhylester in absolut reiner Form vorlag:

0,1825 gr Substanz gaben: 0,5324 gr CO_2
0,1474 „ H_2O

$C_{19}H_{26}O_2$	Berechnet:	Gefunden:
	C 79,71 %	79,58 %
	H 9,11 %	9,04 %

Um den Einfluß höherer Temperatur auszuschließen wurde versucht die Abspaltung von Salzsäure durch Einwirkung von Pyridin in der **Kälte** zu bewirken. Die Lösung von 16 gr Menthol, 16,6 gr Zimmtsäurechlorid und 13 gr Pyridin wurde bei Zimmertemperatur über Nacht hingestellt, und dann der Menthylester in der oben beschriebenen Weise isoliert. Der Ester hatte den Siedepunkt 221° bei 13 mm Druck, zeigte sich identisch mit dem in der Wärme erhaltenen und wurde in guter Ausbeute erhalten. Sie betrug 25,6 gr. Immerhin tut man gut die Esterifikation durch Erwärmen

zu Ende zu führen. Die zweite Darstellungsweise hat also nur rein theoretisches Interesse.

J. Cohen[1]) hat schon den Zimmtsäurementhylester dargestellt durch direkte Einwirkung von Zimmtsäurechlorid auf das Menthol. Er beschreibt ihn als gelbe, nicht krystallisierende Flüssigkeit, ohne ihn destilliert, geschweige denn analysiert zu haben.

Die Polarisationsbestimmung[2]) ergab folgendes:

Gewicht der Substanz:	1,3996 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels:	14,0506 gr
Gewicht des Lösungsmittels:	12,6510 gr

$$p = 9{,}9611$$
$$d^{20} = 0{,}8900$$

Ablesung:

$$\alpha_D = -6^0 53{,}37'$$
$$= -6{,}889^0$$

daraus berechnet:

$$[\alpha]_D = -77{,}71^{0\,3})$$

$$[M]_D = -222{,}25^0$$

Eine spätere, von Herrn cand. phil. Häußler, ausgeführte Polarisationsbestimmung lieferte für den undestillierten Zimmtsäurementhylester folgende Werte:

1) Chem. Soc. 1901 Vol. **79**. S. 1308. Chem. Zentralblatt 1902 **1**, 195.

2) **Als Lösungsmittel für alle optischen Bestimmungen diente Benzol.**

3) Tschugaeff, Chem. Zentralblatt 1902 II 1238, gibt für den rohen Ester ohne Lösungsmittel an:

$$d\,\tfrac{20}{4} = 1{,}0066$$
$$[\alpha]_D = -86{,}65^0$$
$$[M]_D = 247{,}8^0$$

Gewicht der Substanz: 1,2311 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels: 12,3922 gr
Gewicht des Lösungsmittels: 11,1611 gr

$$p = 9{,}93$$
$$d^{20} = 0{,}8912$$

Ablesung:

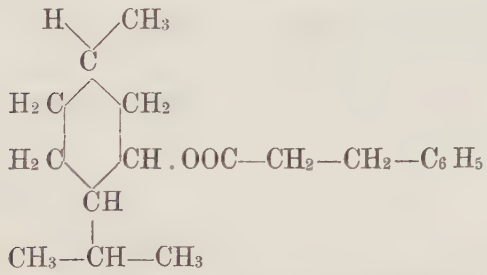
$$\alpha_D = -6{,}67^0$$

daraus berechnet:

$$[\alpha]_D = -75{,}33^0$$
$$[M]_D = 215{,}44^0$$

Demnach scheint bei der Destillation eine teilweise Racemierung des Zimmtsäureesters nicht eingetreten zu sein.

§ 3. **Hydrozimmtsäurementhylester.**



a) Darstellung des Hydrozimmtsäurechlorids.

Die Darstellung des Hydrozimmtsäurechlorides mit Phosphortrichlorid wurde in der von G. Metz[1]) angegebenen Weise in Benzollösung ausgeführt. Es siedete bei 117—119° bei 13 mm und ging als eine farblose Flüßigkeit über.

1) Diss. Basel 1902.

b) **Bildung des Hydrozimmtsäurementhylesters.**

15,6 gr Menthol und 12 gr Pyridin wurden in trocknem Benzol gelöst und unter Umschütteln der Lösung 16,8 gr Hydrozimmtsäurechlorid in Benzollösung hinzugetropft.

Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde der Ester **nach der angegebenen in der ganzen Arbeit befolgten Methode** isoliert. Es hinterblieb ein fast farbloses Öl, das in Äther aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand zweimal der fraktionierten Destillation unterworfen, um zu einem analysenreinen Produkt zu gelangen. Der Ester ging als wasserklares, leicht flüßiges Öl unter 12 mm Druck konstant zwischen 197—198° über, welches nach einigen Stunden zu einer weißen krystallinischen Masse erstarrte. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei Zusatz von einigen Tropfen Wasser bildet der Ester prachtvolle, oft centimeterlange Prismen vom Schmelzpunkt 32°.

Die Ausbeute des einmal destillierten Esters betrug 23,8 gr.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1057 gr Substanz gaben: 0,4362 gr CO_2,
0,1329 gr H_2O

$C_{19}H_{28}O_2$	Berechnet:	Gefunden:
	C 79,16 %	78,96 %
	H 9,75 %	9,87 %

Die Polarisationsbestimmung ergab folgendes:

Gewicht der Substanz: 1,4348 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels: 14,4500 gr
Gewicht des Lösungsmittels: 13,0152 gr

$p = 9{,}9294$
$d^{20} = 0{,}8845$

Ablesung:

$\alpha_D = -5^0 8'$
$\alpha_D = -5{,}135^0$

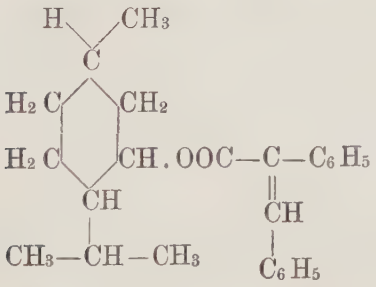
daraus berechnet:

$[\alpha] = -58{,}48^0$

$[M]_D = -168{,}42^0$

Tchugaeff[1]), der den vorliegenden Ester schon erhalten hat, gibt die Siedetemperatur unter 15 mm Druck bei 203° an. Sonst macht er jedoch darüber mit Ausnahme des Drehungsvermögens[2]) gar keine Angaben.

§ 4. α-Phenylzimmtsäurementhylester.



1) Chem. Zentralbl. 1902 II 1238. Ber. **31**, II 1778 (1898).

2) Tchugaeff gibt für den reinen Ester in überschmolzenem Zustande an:

$[\alpha]_D$ — 56,21°
$[M]_D$ — 161,9°
d_4^{20} — 0,9851

a) Darstellung der α-Phenylzimmtsäure und des zugehörigen Chlorides.

Die für die Versuche erforderliche α-Phenylzimmtsäure wurde nach den Angaben von Oglialoro[1]) aus Benzaldehyd, phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid dargestellt.

Zur Bildung des Chlorides wurden 10 gr der ungesättigten Säure mit der doppelt berechneten Menge Phosphortrichlorid in einem kleinen Rundkölbchen bei Ausschluß von Feuchtigkeit (Chlorcalciumrohr!) im Wasserbade 30—40 Minuten auf ungefähr 60° erhitzt. Diese Temperatur darf nicht wesentlich überschritten werden, da sonst leicht Salzsäureanlagerungen eintreten können. Am Boden des Kolbens schied sich die phosphorige Säure als gelbe Masse ab. Nach beendeter Reaktion wurde das Chlorid in trocknem Äther aufgenommen, mehrere Stunden unter Zusatz von etwas Chlorcalcium sich selbst überlassen, und die ätherische Lösung von der ausgeschiedenen phosphorigen Säure abgegossen. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhielt ich das Chlorid als schweres gelbes Öl, das in einem Vakuum von 13 mm eine halbe Stunde auf 70—80° erwärmt wurde, um die letzten Anteile von Phosphortrichlorid zu entfernen.

Da das α-Phenylzimmtsäurechlorid im Vakuum, wie man annehmen muß, nicht unverändert destilliert werden kann, so wurde es nicht weiter gereinigt.

---

1) Gaz. chem. Italiana 27 [2] 49. Gaz. chem. Italiana 31 [2] 77. Jahresber. d. Chem. 1878 S. 820.

b) **Bildung des α-Phenylzimmtsäurementhylesters.**

5,2 gr Menthol und 4 gr Pyridin wurden in trocknem Benzol gelöst und unter Umschütteln der Lösung 8 gr Phenylzimmtsäurechlorid in Benzollösung langsam hinzugetropft.

Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der Ester isoliert. Im Destillierkolben hinterblieb ein gelb gefärbtes Öl, das nach dem Durchschütteln mit erwärmter Sodalösung und nach dem Erkalten zu einer festen Krystalldecke erstarrte.

Der α-Phenylzimmtsäureester ist in Äther und Benzol leicht löslich, in heißem Äthylalkohol ziemlich leicht, in kaltem bedeutend schwerer lölich, in Wasser unlöslich. Am besten wird er aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, aus dem er durch schnelles Krystallisieren in kurzen weißen Nadeln erhalten wird, durch langsames Krystallisieren in silberglänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt des analysenreinen prachtvoll krystallisierten Körpers lag bei 81,5—82°. Durch Umkrystallisieren erhielt ich so 8 gr reinen Ester. Rechnet man die Verluste, die beim Krystallisieren unvermeidlich sind hinzu, so kann man die Umwandlung gewiß quantitativ nennen.

Die Analyse ergab befriedigende Resultate:

0,1141 gr Substanz gaben: 0,3455 gr CO_2

0,0840 gr H_2O

$C_{25}H_{30}O_2$	Berechnet:	Gefunden:
	C 82,82 %	82,59 %
	H 8,33 %	8,24 %.

Zu einem andern Versuche wurde technisches, frisch destilliertes, reines Pyridin benutzt. Dabei hinterblieb jedoch im Destillierkolben ein dickes, braunes Öl, das

auf keine Weise, selbst nach tagelangem Stehen im Vakuumexsikkator fest zu erhalten war. Es erwies sich ferner als unmöglich, es in einem mit einer Quecksilberluftpumpe erzeugtem Vakuum zu destillieren. Sobald bei $^1/_4$ mm Druck die Temperatur auf 160° kam trat heftige Zersetzung ein, der Manometerstand stieg und der Ester zerfiel in Menthen, Menthol und freie Säure. Es war völlig unmöglich aus dem dunkelbraunen Harzbrei irgendwelche Produkte herauszuarbeiten.

Interessant ist der **bedeutende** Einfluß, den chemisches **reines** Pyridin im Vergleich zum technischen auf die Darstellungsweise der Ester ausübt.

Die Polarisationsbestimmung ergab folgendes:

Gewicht der Substanz:	1,4326 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels:	14,6912 gr
Gewicht des Lösungsmittels:	13,2586 gr

$$p = 9{,}7582 \text{ gr}$$
$$d^{20} = 0{,}8937$$

Ablesung:

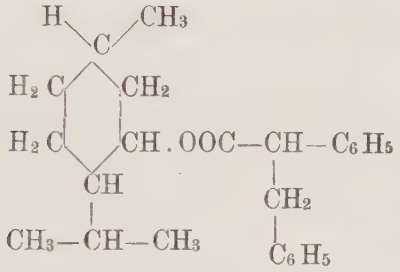
$$\alpha_D = -4^0 40'$$
$$= -4{,}66^0$$

daraus berechnet:

$$[\alpha]_D = -\mathbf{53{,}44}^0$$

$$[M]_D = -193{,}45^0$$

§ 5. α-Phenylhydrozimmtsäurementhylester.



a) Darstellung der α-Phenylhydrozimmtsäure und des zugehörigen Chlorides.

Die α-Phenylhydrozimmtsäure wurde nach den Angaben von Oglialoro[1]) durch Behandlung von α-Phenylzimmtsäure mit Natriumamalgam dargestellt. Dann wurde aus ihr das Chlorid so bereitet, wie es beim α-Phenylzimmtsäurechlorid beschrieben ist[2]).

b) Bildung des α-Phenylhydrozimmtsäurementhylesters.

5 gr Menthol und 4—5 gr Pyridin wurden in trocknem Benzol gelöst und unter Umschütteln der Lösung 7,4 gr α-Phenylhydrozimmtsäurechlorid in Benzollösung tropfenweise hinzugesetzt.

Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der Ester isoliert. Das im Destillationskolben zurückgebliebene auf der Flüssigkeit schwimmende Öl erstarrte nach dem Durchschütteln mit erwärmter Sodalösung und nach dem Erkalten zu einer schwach gefärbten Krystallmasse. Der Körper wurde auf Ton

1) Jahrber. d. Chem. 1878. 821.
2) Siehe S. 80.

abgepreßt und aus wässrigem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle zweimal umkrystallisiert. Ich erhielt so ein glatt bei 67—68° schmelzendes Präparat, dessen Schmelzpunkt auch beim nochmaligen Umkrystallisieren nicht mehr stieg.

Der α-Phenylhydrozimmtsäurementhylester krystallisierte bei genügend langsamer Krystallisation in langen, dünnen, seidenartigen Nadeln. Er ist leicht löslich in Äther, Benzol und in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. Aus 7,5 gr α-Phenylhydrozimmtsäurechlorid wurden 4,8 gr ganz reiner Ester erhalten.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1250 gr Substanz gaben: 0,3762 gr CO_2
0,0998 „ H_2O

$C_{25}H_{32}O_2$	Berechnet:	Gefunden:
	C 82,36 %	82,08 %
	H 8,86 %	8,96 %.

Die Polarisationsbestimmung ergab folgendes:

Gewicht der Substanz:	1,3524 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels:	13,5696 gr
Gewicht des Lösungsmittels:	12,2172 gr

$p = 9{,}9664$
$d^{20} = 0{,}8932$

Ablesung:

$\alpha_D = -7°40'$
$-7{,}66°$

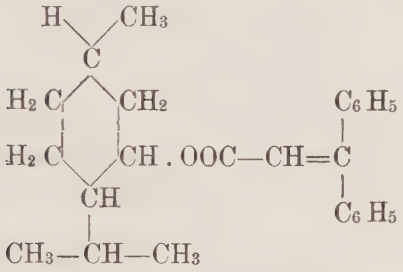
daraus berechnet:

$[\alpha]_D = \mathbf{-86{,}04°}$

$[M]_D = -313{,}18°$

§ 6. Diphenylacrylsäurementhylester.

(β-Phenylzimmtsäurementhylester.)

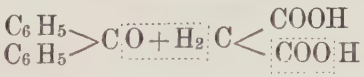


I.

Über die Darstellung der Diphenylacrylsäure.

Die β-Phenylzimmtsäure ist bisher nur von Kohler und Johnstin[1]) dargestellt worden auf einem Wege, der zwar theoretisch recht interessant, praktisch aber wenig bequem und ausgiebig ist, durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf α-Bromzimmtsäureester (daneben bildet sich noch Diphenylpropiophenon und Benzoësäure). Da ich größere Mengen der Säure für die optischen Untersuchungen nötig hatte, so habe ich eine einfachere Herstellungsweise ausgearbeitet; die bereits mitgeteilt ist[2]).

1. Versuch zur Kondensation von Benzophenon mit Malonsäure.



Zur Gewinnung der β-Phenylzimmtsäure versuchte ich zuerst Benzophenon mit Malonsäure zu kondensieren;

1) Amer. chem. Journal **33**, 35. Chem. Zentralbl. 1905. **1**, 525.
2) Ber. d. Chem. Ges. **40**, 4537 (1907).

da die Darstellung der Dimethylacrylsäure durch Kondensation von Aceton mit Malonsäure durch die umfangreichen Versuche von Massot[1]) ermöglicht worden war.

Diesen Angaben entsprechend wurden 9,1 gr Benzophenon (= 1 Mol. Gewicht) mit 5,2 gr Malonsäure (= 1 Mol. Gew.) und etwas mehr als ein Molekül Essigsäureanhydrid im Rundkolben mit Steigrohr auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Entwicklung von Kohlensäure aufgehört hatte. Die erhaltene dunkelbraune Flüssigkeit wurde auf zerkleinertes Eis gegossen und das Benzophenon zurückgewonnen. Eine Kondensation war nicht eingetreten. An Stelle von Essigsäureanhydrid wurde auch Eisessig, Pyridin, Chlorzink, Kaliumbisulfat u. s. w. als wasserabspaltendes Mittel mit gleichem negativen Erfolge angewendet. Ebenso erwies sich das schon häufig angewendete Borsäureanhydrid als wasserabspaltendes Mittel fast ergebnislos. Eine in geringem Masse eingetretene Kondensation konnte jedoch dadurch nachgewiesen werden, daß die erhaltene Säure Kaliumpermanganat in soda-alkalischer Lösung entfärbte und den Schmelzpunkt der später auf anderem Wege erhaltenen Diphenylacrylsäure 162° zeigte. Es war mir nicht möglich das Kondensationsprodukt näher zu untersuchen, da mir keine Substanz weiter zu Gebote stand.

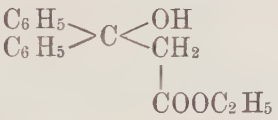
2. Darstellung der Diphenylacrylsäure durch Kondensation von Benzophenon mit Bromessigsäureäthylester.

Es kam mir bei dieser Methode vor allem darauf an einen Weg aufzufinden, auf dem ich auf möglichst bequeme Weise in guter Ausbeute zur Diphenylacryl-

1) Ber. d. Chem. Ges. 27, 1225 (1894).

säure gelangte. Hierfür mußte natürlich die Ausbeute des Oxyesters maßgebend sein, da die darauf folgende Verseifung und Wasserabspaltung in allen Fällen gleich verlief. Ich fand, daß der beste Weg der wäre, Bromessigsäureäthylester und Benzophenon in Benzollösung zu kondensieren, da die Darstellung nach der alten Reformatzkyschen Methode durch direkte Einwirkung von Bromessigsäureäthylester und Benzophenon mit Zink, die auch von Rupe[1]) schon vielfach angewandt ist, sich in diesem Falle als ungeeignet erwies.

a) Äthylester der β-Oxy-β-phenylhydrozimmtsäure.



Zu einer Lösung von 18,2 gr Benzophenon und 20 gr Bromessigsäureäthylester in 90 ccm Natrium trocknem Benzol wurden 8 gr Zink gegeben (ein kleiner Überschuß erscheint von Vorteil!). Dann wurde in einem mit gut wirkenden Rückflußkühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt, bis eine heftige Reaktion einsetzte, worauf sofort durch Eintauchen in Eiswasser gekühlt werden mußte. Doch hat man dafür Sorge zu tragen, daß die Reaktion nicht zu stark gedämpft wird; sie soll immer im flotten Gange bleiben. Schließlich wurde noch $^3/_4$ Stunden im Kochen gehalten. Dann wurde wie gewöhnlich mit eisgekühlter, verdünnter Schwefelsäure versetzt, die Benzolschicht abgehoben, nochmals mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und in einer flachen Schale zum Verdunsten hingestellt.

---

1) Rupe, s. bei Lotz Diss. Basel 1903 S. 18.

Alsbald schied sich der Ester in schönen, nadelförmigen Krystallen aus, die durch Aufstreichen auf porösen Ton vollkommen von etwa öligen Bestandteilen befreit wurden. Man krystallisiert am besten aus Alkohol unter Zusatz von Wasser um, aus verdünnteren Lösungen scheidet sich der Körper bei längerem Stehen oft in Form zollanger, glasklarer Prismen aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 87°.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

I. 0,1100 gr Substanz gaben: 0,3036 gr CO_2
0,0670 „ H_2O

$C_{17}H_{18}O_3$	Berechnet:	Gefunden:
	C 75,55%	75,28%
	H 6,66%	6,72%

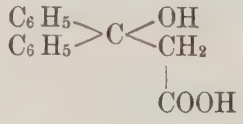
II. 0,1110 gr. Substanz gaben: 0,3072 gr CO_2
0,0648 „ H_2O

$C_{17}H_{18}O_3$	Berechnet:	Gefunden:
	C 75,55%	75,31%
	H 6,66%	6,48%.

Die Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in kaltem, schwer in kochendem Wasser. Sie läßt sich unter gewöhnlichem Drucke ohne Zersetzung destillieren; in konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit moosgrüner Farbe auf, beim Erwärmen wird diese Lösung rotbraun.

Die Ausbeute beträgt etwa 95% vom angewandten Material (Benzophenon und Bromessigsäureäthylester).

b) **β-Oxy-β-phenylhydrozimmtsäure,**
(Diphenylhydracrylsäure)



Kocht man den Ester mit 25 %iger methylalkoholischer Kalilauge, so tritt nach kurzem Erwärmen eine lebhafte Reaktion ein, doch muß man um eine vollständige Verseifung zu erzielen noch etwa 12 Stunden im ruhigen Sieden erhalten. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure wurde zuerst der Alkohol verjagt; dann entfernt man durch Ausschütteln mit Äther einige Schmieren und fällt schließlich die Säure mit Salzsäure aus. Sie schied sich als derbe Krystallmasse aus und zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünnten Alkohol, in seidenglänzenden Nädelchen den Schmelzpunkt 212°.

Die Ausbeute betrug 70 % der Theorie.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,0524 gr Substanz gaben: 0,1436 gr CO_2
0,0270 „ H_2O

$C_{15}H_{14}O_3$	Berechnet:	Gefunden:
	C 74,38 %	74,63 %
	H 5,78 %	5,72 %.

II. 0,0590 gr Substanz gaben: 0,1606 gr CO_2
0,0328 „ H_2O

$C_{15}H_{14}O_3$	Berechnet:	Gefunden:
	C 74,38 %	74,23 %
	H 5,78 %	6,10 %.

Titration:

0,1026 gr Substanz verbrauchten
4,25 ccm $\frac{1}{10}$-n NaOH
Berechnet: 4,39 ccm $\frac{1}{10}$-n NaOH.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, etwas in heißem, sehr wenig in kaltem Wasser, schwer löslich in Chloroform, Äther, Benzol

und Ligroin. Die Oxysäure ist gegen alle Erwartung sehr beständig; sie kann, ohne daß Wasser abgespalten wird, unter gewöhnlichem Drucke destilliert werden.

c) β-Phenylzimmtsäure.
(Diphenylacrylsäure.)

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH.COOH$$

Die Diphenylhydracrylsäure spaltet sehr leicht mit Essigsäureanhydrid schon in der Kälte Wasser ab und geht in die ungesättigte Säure, die Diphenylacrylsäure über.

Die Wasserabspaltung wurde folgendermaßen ausgeführt: 24,2 gr Oxysäure (1 Mol.) wurden mit 15,3 gr ($1^1/_2$ Mol.) frisch destilliertem Essigsäureanhydrid übergossen unter Zusatz von fein pulvrisiertem, trocknem Natriumacetat. Alsbald erfolgte eine lebhafte Reaktion unter Wasserabspaltung; hört sie auf, wird die Flamme so reguliert, daß die Lösung ruhig kocht. Nach etwa drei Stunden ist der Prozeß beendet. Anhydrid und Essigsäure wurden dann durch Erwärmen auf dem Wasserbade unter Zusatz von Wasser verjagt, und nach dem Erkalten schied sich die neue Verbindung in bräunlichen Krystallen ab. Zur Reinigung wurde sie in Soda gelöst und mit Tierkohle gekocht. Beim Ansäuern schied sich die Diphenylacrylsäure in schneeweißen Flocken ab und zeigte nach mehrmaligen Umkrystallisieren aus Alkohol, aus dem sie in flimmernden weißen Blättchen herauskam, den Schmelzpunkt 162°. Kohler und Johnstin geben als Schmelzpunkt 155°, Kohler und Gertrude Heritage 142° an.

Die Analyse, welche stimmende Werte lieferte, ergab:

I. 0,1160 gr Substanz gaben: 0,3410 gr CO_2
0,0580 „ H_2O

$C_{15}H_{12}O_2$	Berechnet:	Gefunden:
	C 80,35 %	80,17 %
	H 5,35 %	5,51 %.

II. 0,1440 gr Substanz gaben: 0,4240 gr CO_2
0,0664 „ H_2O

$C_{15}H_{12}O_2$	Berechnet:	Gefunden:
	C 80,35 %	80,27 %
	H 5,35 %	5,08 %.

Titration:

0,1210 gr Substanz verbrauchten
5,30 ccm $\frac{1}{10}$-n NaOH

Berechnet: 5,39 ccm $\frac{1}{10}$-n NaOH.

Die β-Phenylzimmtsäure kann unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung destilliert werden, unter dem Einfluß von Brom oder Bromwasserstoff scheint sie aber leicht die Carboxylgruppe zu verlieren. Sie ist unbeständig gegen Permanganat. Die Säure ist in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol leicht löslich, sie löst sich wenig in heißem Wasser und sehr schwer in kaltem; schwer in Ligroin.

Die Ausbeute beträgt 80 % der Theorie auf die Diphenylhydracrylsäure bezogen.

Löst man die Säure in Ammoniak und dampft etwas ein, so scheidet sich das in Wasser ziemlich schwer lösliche Ammoniumsalz in weißen, zu Büscheln oder Pinseln vereinigten Nädelchen aus; aus Wasser und Alkohol umkrystallisiert, bildet das Salz weiße Nädelchen. Aus einer Lösung des Ammoniumsalzes wird durch Chlorcalcium das Calciumsalz in weißen

Nadeln, durch Baryumchlorid das Baryumsalz amorph und durch Chlormagnesium das ziemlich leicht lösliche Magnesiumsalz krystallinisch ausgefällt.

d) Oxydation der β-Phenylzimmtsäure.

Da die Diphenylacrylsäure somit leicht in größeren Mengen darstellbar ist, versuchte ich nun ihre Konstitution experimentell zu beweisen. Dies erreichte ich leicht durch Oydation der Säure mit Kaliumpermanganat, indem hier Benzophenon in reichlicher Menge entsteht:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!C{=}CH\,.\,COOH+O\;=$$

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!C{=}O+CH_3\,.\,COOH$$

5 gr der Säure wurden in Sodalösung gelöst und mit 4 % Permanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt. Es entstand dabei in theoretischer Ausbeute Benzophenon, das mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Das Keton zeigte sogleich nach dem Erstarren den richtigen Schmelzpunkt 46°. Außerdem stellte ich zu seiner Identifizierung das Oxim dar, das alle Eigenschaften des Benzophenonoxims besaß.

e) Darstellung des Diphenylacrylsäurechlorids.

(β-Phenylzimmtsäurechlorid.)

Das Chlorid der Diphenylacrylsäure wurde in der üblichen Weise mit Phosphortrichlorid dargestellt und durch Herstellung des Paratoluidinderivates

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!C{=}CH{-}CO{-}NH{-}C_6H_4{-}CH_3$$

charakterisiert.

Letzteres war in heißem Alkohol ziemlich leicht löslich und bildete nach dem Umkrystallisieren daraus weiße, glänzende Kryställchen, die bei 164° schmolzen.

II.

Bildung des Diphenylacrylsäurementhylesters.

5,2 gr Menthol und 4—5 gr Pyridin wurden zusammen in trocknem Benzol gelöst und unter Umschütteln der Lösung 8,1 gr Diphenylacrylsäurechlorid in Benzollösung allmählich zugetropft.

Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der Ester isoliert. Es blieb nach dem Durchschütteln mit erwärmter Sodalösung ein teilweise oben schwimmendes Öl zurück, das nach dem Erkalten nicht erstarrte und in Äther aufgenommen wurde. Als der Äther abdestilliert war hinterblieb ein dickes, dunkelbraunes Öl. Dieses wurde zur Reinigung in Alkohol unter Zusatz von Wasser eine halbe Stunde lang mit Tierkohle gekocht. Hierauf wurde der Alkohol mit Wasserdampf übergetrieben. Im Destillierkolben hinterblieb nunmehr ein schwach gelb gefärbtes Öl, das mit Äther extrahiert und über Chlorcalcium getrocknet wurde. Durch Verjagen des Äthers erhielt ich ein dickflüssiges Öl, das nach mehreren Stunden im Vakuumexsikkator krystallinisch erstarrte. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol blieben 3,8 gr analysenreines Material übrig. Der Diphenylacrylsäurementhylester bildete bei genügend langsamen Krystallisieren prächtige, atlasglänzende, schwach rötliche zu Krystallaggregaten vereinigte Nädelchen, welche bei 66—67° schmolzen.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1092 gr Substanz gaben: 0,3312 gr CO_2
0,0802 gr H_2O

$C_{25}H_{30}O_2$	Berechnet:	Gefunden:
	C 82,82 %	82,68 %
	H 8,34 %	8,21 %

Der Körper ist in Äther, Benzol, Ligroin leicht löslich; unlöslich in Wasser. In Alkohol ist er in der Wärme leicht, in der Kälte schwerer löslich.

Die Polarisationsbestimmung ergab folgendes:

Gewicht der Substanz:	1,3784 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels:	13,8844 gr
Gewicht des Lösungsmittels:	12,5060 gr

$$p = 9{,}9204$$
$$d^{20} = 0{,}8930$$

Ablesung:

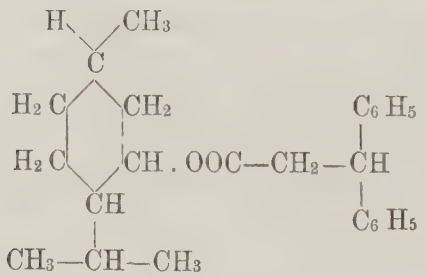
$$\alpha_D = -3^0 21{,}65'$$
$$= -3{,}36^0$$

daraus berechnet:

$$[\alpha]_D = -37{,}92^0$$

$$[M]_D = -137{,}38^0$$

§ 7. Diphenylpropionsäurementhylester.



a) **Darstellung der Diphenylpropionsäure und des zugehörigen Chlorides.**

Die Diphenylpropionsäure wurde nach dem Rezept von Liebermann und H. Hartmann hergestellt[1]). Die Umsetzung:

$$C_6H_5 . CH{=}CH . COOH + C_6H_6 + H_2SO_4$$

Zimmtsäure

$$=$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH{-}CH_2 . COOH$$

ergab nur 40—50% Ausbeute an reiner Säure.

Das Diphenylpropionsäurechlorid wurde darauf wie üblich mit Phosphortrichlorid dargestellt. Als die letzten Spuren des Äthers unter vermindertem Druck abdestilliert waren, erstarrte der Kolbeninhalt sogleich vollständig zu einer schönen, weißen Krystallmasse.

b) **Bildung des Diphenylpropionsäurementhylesters.**

5,2 gr Menthol und 4—5 gr Pyridin wurden in trocknem Benzol gelöst und unter Umschütteln der Lösung 8,2 gr Diphenylpropionsäurechlorid langsam zugetropft.

Sodann wurde der Ester nach 1—2 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade isoliert. Nach dem Durchschütteln mit erwärmter Sodalösung hinterblieb ein bräunliches, schweres Öl, das nach dem Erkalten nicht erstarrte und in Äther aufgenommen wurde. Es wurde nach dem Abdestillieren des Äthers auf dem, bei dem Diphenylacrylsäurementhylester[2]) befolgten Wege gereinigt und erstarrte bei längerem Stehen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure zu einem Brei schöner

1) Ber. 21. 2124 (1892).

2) Siehe S. 93.

Krystallnadeln. Diese, durch längeres Stehen auf Ton von wenig anhängendem Öl befreiten Krystallnadeln, wurden aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren gelang es den Diphenylpropionsäurementhylester analysenrein in Form feiner, weißer Kryställchen vom Schmelzpunkt 40,5°—41° zu erhalten. Er ist jedoch infolge des niedrigen Schmelzpunktes nicht sehr krystallisationsfähig.

Die Ausbeute an reinem Körper betrug 4,2 gr.

Die Analyse ergab folgendes:

0,2020 gr Substanz gaben: 0,6086 gr CO_2
0,1626 gr H_2O

$C_{25}H_{32}O_2$	Berechnet:	Gefunden:
	C 82,36 %	82,14 %
	H 8,85 %	9,00 %

Diese Verbindung ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, fast unlöslich in Wasser.

Die Polarisationsbestimmung ergab folgendes:

Gewicht der Substanz:	1,3678 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels:	13,7450 gr
Gewicht des Lösungsmittels:	12,3772 gr

$p = 9{,}9412$
$d^{20} = 0{,}8919$

Ablesung:

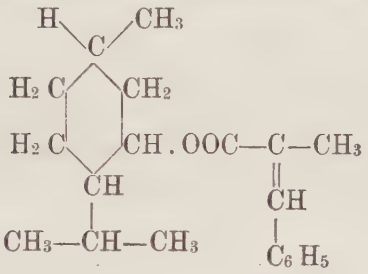
$\alpha_D = -5^0 28{,}41'$
$-5{,}473^0$

daraus berechnet:

$[\alpha]_D = -61{,}72^0$

$[M]_D = -224{,}86^0$

§ 8. α-Methylzimmtsäurementhylester.



a) Darstellung der α-Methylzimmtsäure und des zugehörigen Chlorides.

Die α-Methylzimmtsäure wurde nach Edeleano[1]) durch Einwirkung von Benzaldehyd, Natriumacetat und Propionsäureanhydrid dargestellt. Es erwies sich jedoch als recht zweckmäßig die Reaktionstemperatur auf 130—135° zu steigern. Die Ausbeute konnte dadurch um einige Prozent erhöht werden.

Das α-Methylzimmtsäurechlorid wurde wie gebräuchlich mit Phosphortrichlorid dargestellt. Es siedete bei 12 mm Druck konstant zwischen 126° und 127° und ging als ein gelbliches Öl über, welches in der Vorlage zu einer schwach gelb gefärbten, schönen Krystalmasse erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther zeigte es den Schmelzpunkt 50°. Das α-Methylzimmtsäurechlorid, das die Augenschleimhäute stark reizt, krystallisiert in kleinen weißen Nädelchen.

b) Bildung des α-Methylzimmtsäurementhylesters.

8 gr Menthol und 6—7 gr Pyridin wurden in

1) Ber. **20**, 617 (1887).

trocknem Benzol gelöst und unter Umschütteln der Lösung 9 gr α-Methylzimmtsäurechlorid in Benzollösung langsam zugetropft.

Nachdem das Reaktionsgemisch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt war, wurde der Ester isoliert. Das im Destillationskolben zurückgebliebene, hellgelbe Öl erstarrte, sobald es nach dem Durchschütteln mit erwärmter Sodalösung erkaltet war, zu einer festen weißen Masse.

Der α-Methylzimmtsäurementhylester ließ sich mit Äthylalkohol bei Zusatz von einigen Tropfen Wasser sehr gut umkrystallisieren. Aus der Lösung kam er bei genügend langsamer Krystallisation in feinen, langen Nadeln heraus; die nach mehrmaligem Umkrystallisieren scharf bei 52° schmolzen. Die Verbindung ist in Äther, Benzol, Aceton leicht löslich, etwas schwerer löslich in Alkohol, in Wasser unlöslich.

Die Umsetzung fand fast quantitativ statt. Die Reinausbeute betrug 8,1 gr.

Diesen Menthylester hat schon J. B. Cohen[1]) durch direkte Einwirkung von α-Methylzimmtsäurechlorid auf das Menthol bei einer Temperatur von 120—130° erhalten. Es haben sich Cohens Angaben in allem bestätigt. Die geringe Differenz der Schmelzpunkte (ich fand 52° statt 50°) ist wohl ohne Bedeutung. Ebensowenig fällt es ins Gewicht, daß beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol die von ihm beobachteten großen Krystalle nur bei größter Vorsicht zu erhalten sind. Dennoch empfiehlt es sich nach der von Rupe ausgearbeiteten, von mir auf seine Anregung veränderten

---

1) Chem. Soc. 1901 S. 1311, Vol. 79. Chem. Zentralblatt 1902. I. 195.

Methode zu arbeiten, denn bei geringer Vorsicht liefert sie ein sicheres und quantitatives Ergebnis.

Die Polarisationsbestimmung ergab folgendes:

I. Gewicht der Substanz: 1,4194 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels: 14,1222 gr
Gewicht des Lösungsmittels: 12,7028 gr

$$p = 9{,}9494$$
$$d^{20} = 0{,}8894$$

Ablesung:

$$\alpha_D = -5^0 32'$$
$$= -5{,}54^0$$

daraus berechnet:

$$[\alpha]_D = \mathbf{-62{,}60^0}$$

$$[M]_D = -187{,}89^0$$

II. Gewicht der Substanz: 1,2894 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels: 13,3712 gr
Gewicht des Lösungsmittels: 12,0818 gr

$$p = 9{,}6431$$
$$d^{20} = 0{,}8865$$

Ablesung:

$$\alpha_D = -5^0 24{,}8'$$
$$= -5{,}401^0$$

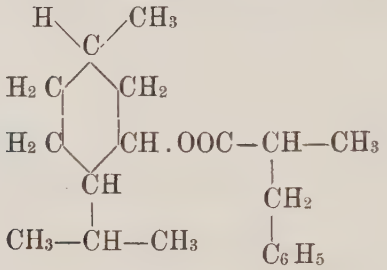
daraus berechnet:

$$[\alpha]_D = \mathbf{-63{,}18^0}$$

$$[M]_D = -189{,}71^0$$

Differenz der beiden Ablesungen: $0{,}58^0$

§ 9. α-Methylhydrozimmtsäurementhylester.



a) Darstellung der α-Methylhydrozimmtsäure und des zugehörigen Chlorides.

Die α-Methylhydrozimmtsäure wurde nach Conrad und Bischoff's[1]) Angaben durch Reduktion der α-Methylzimmtsäure mittels Natriumamalgam dargestellt. Sie zeigte bei der Vakuumdestillation den Siedepunkt 162° bei 14 mm Druck.

Nach Conrad und Bischoff siedet die α-Methylhydrozimmtsäure unter gewöhnlichem Druck bei 272°.

Das aus dieser Säure mit Phosphortrichlorid bereitete Chlorid ging bei der Destillation im Vakuum als ein wasserhelles Öl über.

b) Bildung des α-Methylhydrozimmtsäurementhylesters.

5,3 gr Menthol wurden mit 4,5 gr Pyridin in trocknem Benzol gelöst und unter Umschütteln der Lösung 6,1 gr α-Methylhydrozimmtsäurechlorid in Benzollösung allmählich zugetropft.

Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der Ester isoliert. Das im Destillationskolben auf der Flüssigkeit schwimmende Öl erstarrte nach dem

1) Ann. **204**, 194.

Durchschütteln mit erwärmter Sodalösung über Nacht zu einer wachsartigen Krystalldecke.

Der α-Methylhydrozimmtsäurementhylester wurde auf Ton gepreßt und getrocknet. Es ergab sich auf diese Weise schon ein außerordentlich reines Produkt, das bei 38° schmolz. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol, aus dem er beim Erkalten gut herauskam, stieg der Schmelzpunkt auf 41°. Ich erhielt so in guter Ausbeute den α-Methylhydrozimmtsäurementhylester in glänzenden, klaren, rein weißen Nadeln.

Der Körper ist in Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich, in Wasser fast unlöslich.

Eine Analyse zeigte, daß der Ester in absolut reiner Form vorlag.

0,1334 gr Substanz gaben: 0,3876 gr CO_2
0,1200 gr H_2O

$C_{20}H_{30}O_2$	Berechnet:	Gefunden:
	C 79,40 %	79,24 %
	H 10,00 %	10,04 %

Der vorliegende α-Methylhydrozimmtsäurementhylester ist schon von J. B. Cohen[1]) durch direkte Einwirkung von α-Methylhydrozimmtsäurechlorid auf das Menthol bei einer Temperatur von 140° dargestellt. Cohen gibt als Schmelzpunkt 36—38° an. — Der genannte Ester wurde von ihm nicht analysiert.

Die Polarisationsbestimmung ergab folgendes:

Gewicht der Substanz:	1,4202 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels:	14,1510 gr
Gewicht des Lösungsmittels:	12,7308 gr

1) Chem. Soc. 1901 S. 1311. Vol. 79. Chem. Zentralblatt 1902. I. 195.

$$p = 10{,}04$$
$$d^{20} = 0{,}8875$$

Ablesung:

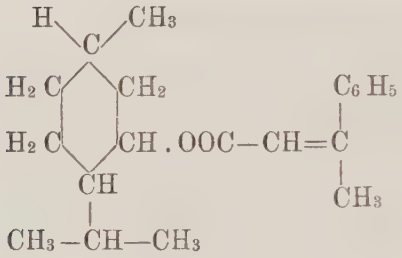
$$\alpha_D = -4^0 31{,}20'$$
$$= -4{,}52^0$$

Daraus berechnet:

$$[\alpha]_D = -50{,}73^0$$

$$[M]_D = -153{,}33^0$$

§ 10. β-Methylzimmtsäurementhylester.



I.

Über die Darstellung der β-Methylzimmtsäure.

a) Äthylester der β-Methylzimmtsäure.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH{-}COO\,.\,C_2H_5$$

Je 12 gr Acetophenon, 20 gr Bromessigsäureäthylester, 10 gr Zinkspähne wurden in einen Rundkolben von etwa ½ Liter gebracht und 60 ccm entwässertes Benzol hinzugefügt.

Nach kurzem Erwärmen beginnt die Reaktion, die sich durch Eintritt einer Trübung der vollkommen

klaren Flüssigkeit bemerkbar macht. Die durch den Vorgang gebildete Wärme läßt die Kondensation von selbst weitergehen, die bald ihre volle Heftigkeit erlangt, so daß der stürmische Reaktionsverlauf durch Wasserkühlung des Kolbens gemäßigt werden muß. Die Reaktion geht dann noch einige Zeit mit verminderter Heftigkeit vor sich. Haben die Stoffe aufgehört auf einander einzuwirken, so wird das Reaktionsgemisch noch $^1/_2$ Stunde im Kochen gehalten.

Dann wurde es wie gewöhnlich mit eisgekühlter, verdünnter Schwefelsäure versetzt, die Benzolschicht abgehoben, zweimal mit Wasser, dann mit verdünnter Sodalösung und wieder zweimal mit Wasser gewaschen. Die rotgefärbte Benzollösung des Oxyesters wurde mit Chlorcalcium getrocknet, und sodann das Benzol auf dem Sandbade abdestilliert.

Zur Reinigung wurde der Oxyester der Vakuumdestillation unterworfen. Hierbei spaltete er glatt Wasser ab und ging in den ungesättigten Ester der β-Methylzimmtsäure über. Nach zweimaliger Destillation siedete der β-Methylzimmtsäureester fast ohne Vorlauf und mit geringem Nachlauf konstant zwischen 143° und 144° unter 13 mm Druck. Aus 12 gr Acetophenon wurden 17—18 gr β-Methylzimmtsäureäthylester gewonnen. = 90 % der Theorie.

Der destillierte β-Methylzimmtsäureäthylester ist eine farblose, klare Flüssigkeit.

b) β-Methylzimmtsäure.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH{-}COOH$$

Der **frisch** destillierte Ester gab beim Verseifen mit 10 % Natronlauge in guter Ausbeute die β-Methyl-

zimmtsäure. Nach Beendigung der Verseifung wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, zur Entfernung indifferenter Produkte ausgeäthert, und dann aus der wäßrigen Lösung die Säure unter guter Kühlung in Freiheit gesetzt. Sie schied sich flockenartig ab und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser, aus dem sie beim Erkalten in stark glänzenden Nädelchen gut herauskam den richtigen Schmelzpunkt 98,8°.

Im ganzen wurden aus 50 gr Acetophenon 70 gr β-Methylzimmtsäureäthylester und aus diesen 25 gr reine β-Methylzimmtsäure gewonnen.

Wie im theoretischen Teil erwähnt wurde, hat Schröter[1]) schon die β-Methylzimmtsäure durch Einwirkung von Jodessigsäureester auf Acetophenon bei Gegenwart von Magnesium erhalten, ohne jedoch eine befriedigende Ausbeute zu erzielen, da beim Ansäuern ein Teil der resultierenden Säure stets ölig herauskam.

c) Darstellung des β-Methylzimmtsäurechlorids.

Das Chlorid der β-Methylzimmtsäure wurde in der beschriebenen Weise mit Phosphortrichlorid bereitet. Sobald die letzten Spuren des Äthers im Vakuum abdestilliert waren, krystallisierte das Chlorid sogleich vollständig zu einer schneeweißen, glitzernden Krystallmasse. — Bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade zersetzt es sich und nimmt dabei gleichzeitig eine braune Färbung an.

---

1) Ber. **37**, 1090 (1904). Ber. **40**, 1589 (1907). Siehe S. 64 bis 66.

II.

Bildung des β-Methylzimmtsäurementhylesters.

8 gr Menthol wurden zusammen mit 6—7 gr Pyridin in trocknem Benzol gelöst und unter Umschütteln der Lösung 9 gr β-Methylzimmtsäurechlorid in Benzollösung tropfenweise hinzugesetzt.

Nachdem das Reaktionsgemisch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt war, wurde der Ester isoliert. Es schied sich nach dem Durchschütteln mit erwärmter Sodalösung ein dunkelgelbes Öl ab. Da dieses nicht fest wurde, so wurde es mit Äther aufgenommen. Beim Verdunsten des Lösungsmittels krystallisierte der Ester in reichlicher Menge aus. Die Gefäßwandungen waren mit einer Schicht prächtiger, eisblumenartiger Krystalle überzogen.

Der β-Methylzimmtsäurementhylester ließ sich aus verdünntem Alkohol gut umkrystallisieren. Um ihn ganz rein zu erhalten, wurde er durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Aus dem Lösungsmittel kam er bei genügend langsamer Krystallisation in schönen gefiederten Krystallblättchen heraus. Diese sind in den meisten organischen Lösungsmitteln wie Äther, Benzol, Alkohol leicht löslich, fast unlöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt des analysenreinen, prachtvoll krystallisierten Körpers lag bei 82°. — Die Ausbeute an Rohester war fast quantitativ.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1348 gr Substanz gaben: 0,3950 gr CO_2
0,1172 gr H_2O

$C_{20}H_{28}O_2$	Berechnet:	Gefunden:
	C 79,94%	79,88%
	H 9,40%	9,60%

Die Polarisationsbestimmung ergab folgendes:

Gewicht der Substanz:	1,3086 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels:	13,0996 gr
Gewicht des Lösungsmittels:	11,7910 gr

$$p = 9{,}9896$$
$$d^{20} = 0{,}8929$$

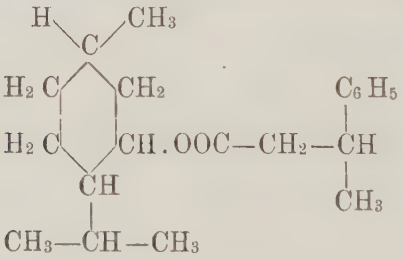
Ablesung:

$$\alpha_D = -5^0 52{,}68'$$
$$= -5{,}878^0$$

daraus berechnet:

$$[\alpha]_D \quad -65{,}890^0$$
$$[M]_D = -197{,}85^0$$

§ 11. β-Methylhydrozimmtsäurementhylester.



a) Darstellung der β-Methylhydrozimmtsäure und des zugehörigen Chlorides.

15 gr β-Methylzimmtsäure wurden mit verdünnter Sodalösung neutralisiert und so lange bei einer Tem-

peratur von 50—60° unter zeitweiligem Schütteln 3%iges Natriumamalgam hinzugefügt, bis eine Probe Kaliumpermanganat in der Kälte nicht mehr sofort reduzierte. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure schied sich die β-Methylhydrozimmtsäure als ein Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und dem Abdestillieren des Äthers wurde das hinterbleibende Öl im Vakuum destilliert. Es siedete völlig konstant zwischen 150° und 151° unter 11 Druck und erstarrte nach dem Erkalten zu einer schönen, weißen Krystallmasse, die bei 39—40° wieder schmolz.

Aus Ligroin krystallisierte die β-Methylhydrozimmtsäure in prächtigen, glasartigen Krystallen, welche ebenfalls den Schmelzpunkt 39—40° zeigten.

Die Ausbeute ist fast quantitativ [1])

Das dann aus der β-Methylhydrozimmtsäure mit Phosphortrichlorid bereitete Chlorid bildete eine wasserhelle Flüssigkeit. Es hat den typischen Geruch der Säurechloride und reizt die Augenschleimhäute.

b) Bildung des β-Methylhydrozimmtsäurementhylesters.

8 gr Menthol und 6—7 gr Pyridin wurden in trocknem Benzol gelöst und unter Umschütteln der Lösung 9,1 gr β-Methylhydrozimmtsäurechlorid in Benzollösung langsam zugetropft.

Nach etwa einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der Ester isoliert und schied sich dabei nach dem Durchschütteln mit erwärmter Soda-

1) Nach Abschluß meiner Arbeit erschien die Abhandlung von Schröter „Über β-Alkyl-Zimmtsäuren", die meine Angaben in allem bestätigten. Siehe Ber. 40. II. 1589 (1907).

lösung als ein farbloses Öl ab, das in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein dickes Öl zurück, das nach mehreren Stunden Krystalle lieferte. In der Kältmischung wurde die Masse fest, aber bei gewöhnlicher Temperatur zum größten Teil wieder flüssig. Die Krystalle wurden durch Trocknen auf einem gut gekühlten Tonteller sehr leicht von den öligen Verunreinigungen[1]) (?!) befreit und ließen sich mit Alkohol leicht umkrystallisieren.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren wurde der β-Methylhydrozimmtsäurementhylester in glänzenden, weißen Nadeln erhalten, die glatt bei 47° schmolzen.

Die Ausbeute an reinem Ester betrug 4,2 gr. Er ist in Äther und Benzol leicht löslich, etwas schwerer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1354 gr Substanz gaben: 0,3934 gr CO_2
0,1236 gr H_2O

$C_{20}H_{30}O_2$	Berechnet:	Gefunden:
	C 79,40%	79,24%
	H 10,00%	10,18%

Die Polarisationsbestimmung ergab folgendes:

Gewicht der Substanz:	1,3650 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels:	13,7138 gr
Gewicht des Lösungsmittels:	12,3488 gr

$p = 9{,}9534$
$d^{20} = 0{,}8874$

---

1) Diese sind leider nicht näher untersucht worden. Siehe Seite 108—110.

Ablesung:

$$\alpha_D = -7^0 9{,}06'$$
$$= -7{,}151^0$$

daraus berechnet:

$$[\alpha]_D = -80{,}96^0$$

$$[M]_D = -244{,}69^0$$

Diese hohe Drehung des β-Methylhydrozimmtsäurementhylesters war anfangs garnicht zu erklären. Eine Vermutung, daß das Menthol hier spaltend gewirkt hätte, und die Säure selbst aktiv geworden wäre, bestätigte sich durch eine später ausgeführte Verseifung des Esters. Es war, wie im Folgenden gezeigt werden soll, in überwiegender Menge ein linksdrehendes Atom entstanden, da die Verseifung eine optisch aktive **linksdrehende** Säure lieferte[1]).

Verseifung des β-Methylhydrozimmtsäurementhylesters.

Zur Verseifung des β-Methylhydrozimmtsäurementhylesters wurden ca. 5 gr β-Methylhydrozimmtsäurementhylester mit einem Überschuß von methylalkoholischer Kalilauge (1 : 2) mit kleiner Flamme unter Drahtnetz bis zur Lösung gekocht. Die alkalische Lösung wurde nach dem Vertreiben des Methylalkohols sorgfältig von dem freigewordenen Alkohol (Menthol!) und von neutralen Produkten durch mehrfaches Ausäthern befreit. Die durch Erwärmen auf dem Wasserbade wieder vom Äther befreite alkalische Lösung enthielt das Kaliumsalz der optisch aktiven β-Methylhydrozimmtsäure. Beim Ansäuern fiel die Säure als ein dickes Öl

1) Siehe Seite 53—54.

aus, das in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Destillieren im Vakuum fest wurde. Sie sott nach zweimaliger Destillation unter 10 mm Druck bei 152° und einer Badtemperatur von 172°[1]). Die **optisch aktive** β-Methylhydrozimmtsäure beginnt weich zu werden bei 32° und schmilzt bei 34° bis 35°, schmilzt also 5° tiefer als die **inaktive** β-Methylhydrozimmtsäure.

Die Polarisationsbestimmung ergab folgendes:
In alkoholischer Lösung (etwa 7,1 %!):

$$\alpha_D = -0{,}45^0$$
$$d = \text{ca } 0{,}8$$
$$[\alpha]_D = -\text{ca } 8{,}4^0.$$

Dass, die für diese Polarisationsbestimmung benutzte Substanz absolut Mentholfrei ist, spricht dafür, daß eine Polarisation, welche nach der ersten Destillation ausgeführt wurde, kleinere Werte lieferte, während gerade das Umgekehrte hätte der Fall sein müssen.

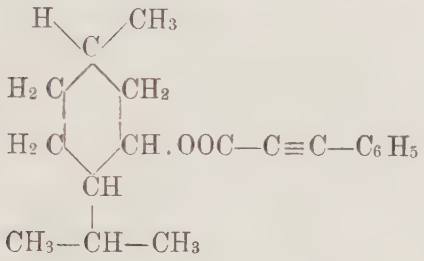
Sie lieferte folgende Werte:
In alkoholischer Lösung: (etwa 9 %!):

$$\alpha_D = -0{,}41$$
$$d = \text{ca } 0{,}8$$
$$[\alpha]_D = -\text{ca } 5{,}7^0.$$

---

1) Die **inaktive** β-Methylhydrozimmtsäure siedet unter 11 mm Druck zwischen 150° und 151°. Siehe auch Seite 106.

§ 12. Phenylpropiolsäurementhylester.



a) Darstellung der Phenylpropiolsäure.

Die Phenylpropiolsäure wurde im wesentlichen nach der von Perkin jun.[1]) gegebenen Vorschrift dargestellt.

50 gr Phenyldibrompropiolsäureäthylester wurden zu 375 ccm 10%iger alkoholischer Kalilösung hinzugefügt. Sodann wurde das Reaktionsgemisch 6—8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung filtriert. Die nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure erzeugte Phenylpropiolsäure wurde in Sodalösung gelöst und unter Zusatz von Tierkohle ungefähr eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nunmehr fiel beim Ansäuern die Phenylpropiolsäure als ein schneeweißer Körper aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser zeigte sie in Form großer glänzender, nadelförmiger Krystalle den richtigen Schmelzpunkt 136°.

---

1) Journ. chem. Soc. 45. 172. Zentralbl. d. Chem. 1903. II. 1369.

b) **Darstellung des Phenylpropiolsäurechlorids.**

Ausnahmsweise wurde das Chlorid der Phenylpropiolsäure mit Phosphorpentachlorid dargestellt, da die Gewinnung des gewünschten Chlorides mit Phosphortrichlorid auch durch Änderung der Versuchsbedingungen nicht möglich war. Bei dieser Behandlung löste sich nämlich in der Kälte die Säure nicht auf, bei langsamen Erwärmen trat stets plötzlich eine heftige Reaktion ein, wobei eine klebrige Harzmasse hinterblieb. Ferner gelang es nicht das Phenylpropiolsäurechlorid in Benzollösung darzustellen, da sich hierbei Polerimisationsprodukte der Säure bildeten, die nicht näher untersucht wurden.

Infolge dieser ungünstigen Ergebnisse wurde das Phenylpropiolsäurechlorid nach den Angaben von Gattermann[1]) und Stockhausen dargestellt. Es siedete konstant zwischen 115° und 116° unter 17 mm Druck und erstarrte in der Kältemischung zu einer schönen, weißen, krystallinischen Masse.

c) **Bildung des Phenylpropiolsäurementhylesters.**

9,4 gr Menthol und 7—8 gr Pyridin wurden in trocknem Benzol gelöst und unter Umschütteln der Lösung 10 gr Phenylpropiolsäurechlorid in Benzollösung allmählich zugetropft.

Sodann wurde das Reaktionsgemisch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und der Ester isoliert. Nach dem Durchschütteln mit erwärmter Sodalösung hinterblieb ein gelbbraunes Öl, das in Äther

1) Ber. 25, 3537.

aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Verdunsten des Äthers ein dickes Öl, das sofort zu einer festen braunen Krystallmasse erstarrte. Zur Reinigung des Körpers erwies es sich als vorteilhaft denselben erst mehrmals aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umzukrystallisieren.

Er stellte sich so in prachtvollen, goldgelben, langen Nadeln dar. Durch weiteres Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt er eine nur wenig hellere, weißgelbe Farbe. Aus der alkoholischen Lösung schoß er bei langsamer Krystallisation in oft zentimeterlange, nadelförmige Krystalle aus.

Der Phenylpropiolsäurementhylester ist in Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich, etwas löslich in heißem, garnicht in kaltem Wasser. Der Schmelzpunkt des analysenreinen, prachtvoll krystallisierten Körpers lag bei 67°.

Leider war die Ausbeute keine sehr befriedigende, da der Ester mit **technisch** frisch destilliertem Pyridin dargestellt wurde, und dieses, wie schon erwähnt[1]), einen recht ungünstigen Einfluß auf die Bildung der Ester ausübt.

Die Analyse[2]) gab zufriedenstellende Resultate:

0,1994 gr Substanz gaben: 0,5837 gr CO_2
0,1501 gr H_2O

$C_{19}H_{24}O_2$	Berechnet:	Gefunden:
	C 80,20 %	79,88 %
	H 8,51 %	8,42 %

1) Siehe beim α-Phenylzimmtsäurementhylester S. 81 und 82.

2) Herrn cand. phil. Häußler möchte ich für die sorgfältige Ausführung der meisten Analysen meinen besten Dank aussprechen.

Die Polarisation ergab folgendes:

Gewicht der Substanz:	1,3084 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels:	13,2930 gr
Gewicht des Lösungsmittels:	11,9846 gr

$$p = 9{,}8427$$
$$d^{20} = 0{,}8898$$

Ablesung:

$$\alpha_D = -6^0 17{,}21'$$
$$= -6{,}286^0$$

daraus berechnet:

$$[\alpha]_D = -71{,}77^0$$

$$[M]_D = -203{,}99^0$$

Die dargestellten Menthylester der Zimmtsäurereihe sind nebst ihren physikalischen Eigenschaften in folgender Tabelle zusammengestellt:

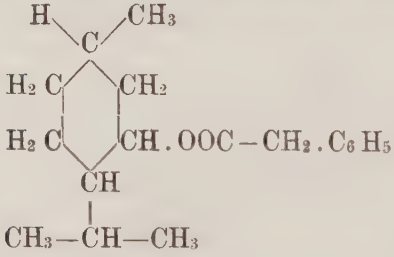
Menthylester der	Schmelzpunkt	Siedepunkt	p	d^{20}	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Zimmtsäure	—	111°—112° bei 1/4 mm	9,9611	0,8900	−6°53,37′	−77,71°	−222,25°
Hydrozimmtsäure . . .	32°	197°—198° bei 12 mm	9,9294	0,8845	−5°8′	−58,48°	−168,42°
α-Phenylzimmtsäure . .	81,5°—82°	—	9,7582	0,8937	−4°40′	−53,44°	−193,45°
α-Phenylhydrozimmtsäure	67°—68°	—	9,9664	0,8932	−7°40′	−86,04°	−313,18°
β-Phenylzimmtsäure . .	66°—67°	—	9,9204	0,8930	−3°21,65′	−37,92°	−137,38°
Diphenylpropionsäure .	40,5°—41°	—	9,9412	0,8919	−5°28,41′	−61,72°	−224,86°
α-Methylzimmtsäure . .	52°	—	9,9494	0,8894	−5°32′	−62,60°	−187,89°
α-Methylhydrozimmtsäure	41°	—	10,04	0,8875	−4°31,20′	−50,73°	−153,33°
β-Methylzimmtsäure . .	82°	—	9,9896	0,8929	−5°52,68′	−65,890°	−197,85°
β-Methylhydrozimmtsäure	47°	—	9,9534	0,8874	−7°9,06′	−80,96°	−244,69°
* Phenylpropiolsäure . .	67°	—	9,8427	0,8898	−6°17,21′	−71,77°	−203,99°

Abschnitt III.

Menthylester der Phenylessigsäurereihe.

Die Menthylester der Phenylessigsäurereihe sind farblose, teils dick-, teils dünnflüssige Öle, die sich vorwiegend durch Destillation im absoluten Vakuum reinigen lassen. Ihre Siedepunkte liegen bei etwa 0 mm Druck zwischen 90° und 114°. Sie sind in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, fast unlöslich in Wasser.

§ 13. Phenylessigsäurementhylester.



a) Darstellung von Phenylacetylchlorid.

Das Phenylacetylchlorid wurde nicht nach den Angaben von Anschütz und Berns[1]) mit Phosphorpentachlorid, sondern mit Phosphortrichlorid dargestellt. Es zeigte bei der Vakuumdestillation den Siedepunkt 100—101° unter 16 mm Druck und ging hierbei als eine wasserhelle Flüssigkeit über. Anschütz und Berns geben als Siedepunkt 102,5° bei 17 mm an.

1) Ber. 20, 1389.

b) **Bildung des Phenylacetylmenthylesters.**

15.6 gr Menthol und 12—13 gr Pyridin wurden in trocknem Benzol gelöst und dann der Lösung 15,5 gr Phenylacetylchlorid in Benzollösung langsam zugetropft.

Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der Ester isoliert. Er wurde mit Äther aufgenommen, sorgfältig mit Chlorcalcium getrocknet und vom Äther befreit. Das hinterbleibende Öl wurde der fraktionierten Destillation im absoluten Vakuum unterworfen.

Es resultierte eine von 110°—114° unter $^1/_4$ mm Druck siedende Fraktion. Bei nochmaliger genauerer Fraktion ging die Hauptmasse des Esters zwischen 96° und 111,5° unter $^1/_4$ mm Druck über. Zum dritten Male destilliert lieferte diese als Hauptfraktion ein von 94,5°—95° unter $^1/_4$ mm Druck übergehendes wasserhelles Öl.

Der Siedepunkt des reinen Phenylessigsäurementhylesters liegt also unter

$^1/_4$ mm Druck bei ca. 95°
(Ölbadtemperatur etwa 115°).

Die Reinausbeute betrug ca. 8 gr.

Die Analyse ergab folgendes:

0,1376 gr Substanz gaben: 0,3987 gr CO_2
0,1184 gr H_2O

$C_{18}H_{26}O_2$	Berechnet:	Gefunden:
	C 78,83 %	79,03 %
	H 9,49 %	9,63 %

Der Phenylessigsäurementhylester ist eine wasserhelle, dicke, schwerbenetzende Flüssigkeit von schwachem

Mentholgeruch. Durch längeres Stehen in der Kältemischung konnte er nicht fest erhalten werden. Er ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Tchugaeff, der diesen Ester schon erhalten hat, gibt als Siedepunkt 197° unter 15 mm Druck an [1]). Er macht jedoch über dessen weitere Eigenschaften mit Ausnahme des Drehungsvermögens gar keine Angaben.

Die Polarisationsbestimmung ergab folgendes

Gewicht der Substanz:	1,3792 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels:	13,8042 gr
Gewicht des Lösungsmittels:	12,4250 gr

$$p = 9{,}9911$$
$$d^{20} = 0{,}8888$$

Ablesung:

$$\alpha_D = -6^0 01'$$
$$= -6{,}016^0$$

Daraus berechnet:

$$[\alpha]_D = -67{,}57^0\ ^{2})$$

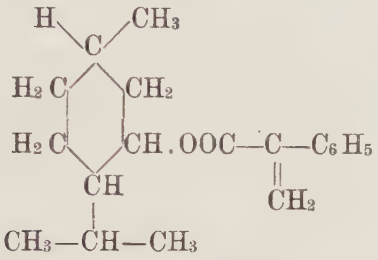
$$[M]_D = -185{,}18^0$$

1) Ber. 31, II. 1778 (1898).

2) Tchugaeff, Ber. 31. II. 1778 (1898) gibt für den reinen Ester ohne Lösungsmittel an:

$$d_4^{20} = 0{,}9874$$
$$[\alpha]_D = -69{,}57^0$$
$$[M]_D = -190{,}7^0.$$

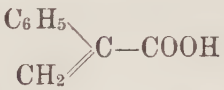
§ 14. **Atropasäurementhylester.**
(Methylenphenylessigsäurementhylester).



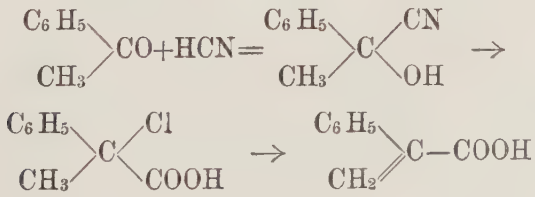
I.

Über die Darstellung der Atropasäure.

1. Versuche, durch Anlagerung von Blausäure an Acetophenon Atropasäure darzustellen.



Spiegel[1]) erhielt die Atropasäure, indem er Blausäure an Acetophenon anlagerte, das Cyanhydrin mit starker Salzsäure in Chlorhydratropasäure und diese durch Behandlung mit NaOH in Atropasäure überführte:



1) Ber. **14**. I. 235—237.

Diese Methode ist aber, wie ich fand, sehr zeitraubend und gibt recht schlechte Ausbeute, obwohl ich genau nach seiner Vorschrift arbeitete und von ganz reinen Solvenzien ausging. Es rührt dies hauptsächlich davon her, daß die Anlagerung von Blausäure an Acetophenon schlecht geht. Meine Bemühungen, dieses Verfahren zu verbessern, blieben trotz mannigfacher Änderung der Versuchsbedingungen ergebnislos.

Unter anderm versuchte ich in folgender Weise ein Ergebnis zu erzielen.

Nach den Angaben von Wislicenus und Gärtner[1]) wurde zu 20 gr frisch destilliertem Acetophenon in ätherischer Lösung, die über feingepulvertes, reines Cyankalium (1 1/2 Mol.) geschichtet war, tropfenweise unter häufigem Umschütteln und gutem Abkühlen des Gefäßes die berechnete Menge rauchender Salzsäure hinzugesetzt. Nach zweitägigem Stehen wurde der Äther abgehoben, mehrmals mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Sobald der Äther vorsichtig abdestilliert war, hinterblieb ein braunes, heftig riechendes Öl, aus dem reines Cyanhydrin zu isolieren sich als durchaus unmöglich erwies. Durch die Destillation wurden beträchtliche Mengen von Acetophenon zurückgewonnen.

Ebenso war die Neigung zur Addition von **wasserfreier Blausäure** äußerst gering:

Acetophenon wurde mit etwa der dreifachen Menge wasserfreier Blausäure unter **guter** Kühlung eingeschmolzen und im Luftbade bei allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 100° erwärmt. Nach dem Verjagen der wasserfreien Blausäure im Vakuum vermittels

1) Ann. 275, 339.

der Saugpumpe wurde das zurückgebliebene dunkelgelbe, stechend riechende Öl unter gewöhnlichem Druck der Destillation unterworfen; das Ausgangsmaterial ging bei 202° in großer Menge über. Eine Addition war nur zum geringen Teil eingetreten.

Zur näheren Untersuchung reichten die erhaltenen wenigen Gramm des Acetophenoncyanhydrins nicht aus.

Eine Wiederholung des Versuches unter Zusatz von fein gepulvertem, chemisch reinem Cyankalium hatte das gleiche negative Ergebnis. Das Acetophenon blieb unverändert.

Die nur sehr unvollkommene Anlagerung von Blausäure an Acetophenon steht durchaus im Einklange mit den Beobachtungen von Ladenburg[1]), Spiegel[2]), Thiemann und Köhler[3]), die bei ihren Arbeiten die mannigfachsten Abänderungen in Anwendung gebracht haben. Es gelang ihnen nicht, ein Verfahren zur Darstellung des Acetophenoncyanhydrins auszuarbeiten resp. aus dem rohen Cyanhydrin eine reine Verbindung zu isolieren.

Als Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche diente eine von der Firma Merck, Darmstadt bezogene Atropasäure.

2. Versuche zur Darstellung des Atropasäurechlorids resp. des Menthylesters.

a) Versuche mit Phosphortrichlorid.

Der erste Versuch, Atropasäurechlorid darzustellen, wurde in ganz derselben Weise ausgeführt, wie beim

1) Ber. **12**, 947.
2) Ber. **14**, 236. Ber. **14**, 1353.
3) Ber. **14**. II. 1980.

α-Phenylzimmtsäurechlorid[1]) beschrieben. Das Erhitzen muß rechtzeitig unterbrochen werden und ist mit Vorsicht auszuführen, da sonst die Masse unter Rotwerden zähflüssig wird, was wohl auf eine Polymerisation beruhen dürfte. Nach dem Stehen über Chlorcalcium erhielt ich einen braunen, öligen Ätherrückstand, den ich im Vakuum zu destillieren versuchte. Unter 10 mm Druck gingen innerhalb weiter Grenzen (80°—170°) einige Tropfen eines hellen Öls über. Der Rückstand bestand aus einem dunkelbraunen Harzbrei, das Chlorid hatte sich vollkommen zersetzt.

Das Destillat konnte der geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden. Es roch nach Säurechlorid, ein Zeichen, daß etwas Atropasäurechlorid überdestilliert war.

Der Versuch, durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Atropasäure ein wirklich faßbares Chlorid zu erhalten, wurde noch mehrmals mit einigen Abänderungen wiederholt; stets mit dem gleichen Mißerfolg. Es entstand immer wieder ein dickflüssiges, schweres, bräunlich gefärbtes Öl. Dieses hatte sich, wie sich später ergab und im nächsten Abschnitte geschildert werden soll, durch Polymerisation des Säurechlorids gebildet.

Der daraus dargestellte Menthylester war chlor- und phosphorsäurehaltig. Er bildete ein dickflüssiges, schweres Öl, das nach einigen Tagen in einer Kältemischung gelantinös erstarrte, ohne jedoch fest zu werden.

---

1) Vgl. S. 80.

b) Versuch mit Phosphorpentachlorid.

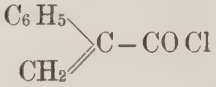
Atropasäure wurde mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid (1 Mol. Atropasäure, 1. Mol. Phosphorpentachlorid), das in kleinen Anteilen hinzugefügt wurde, in einem Kölbchen vermischt. Schon in der Kälte trat eine lebhafte Reaktion und fast vollständige Verflüssigung ein. Die unter Entbindung von Chlorwasserstoff verlaufende Reaktion wurde durch **gelindes** Erwärmen auf dem Wasserbade in kurzer Zeit zu Ende geführt. Dabei erhielt ich eine dunkelgelbe Flüssigkeit, die mit Wasser die Atropasäure vom Schmelzpunkt 106° zurückbildete.

Nachdem das mit dem Atropasäurechlorid vermischte Phosphoroxychlorid, das sich bei der Reaktion gebildet hatte, im Vakuum bei 70°—75° und 10 mm Druck abdestilliert war, blieb wiederum ein dickflüssiges, dunkelbraun gefärbtes Öl zurück. — Es lieferte zwar nach dem Stehen über Magnesiumkarbonat in dem über Natrium getrockneten Benzol einen phosphorsäure- und chlorfreien Ester, der aber durchaus dickflüssig war und in kurzer Zeit so fest wurde, daß er in dem umgekehrten Kolben fest anhaftete. Augenscheinlich hatte sich das Atropasäurechlorid polymerisiert.

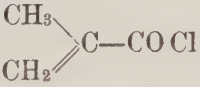
Der eben beschriebene Versuch wurde deshalb mit einigen Abänderungen wiederholt. Vor allem versuchte ich den schädlichen Einfluß höherer Temperaturen möglichst auszuschalten. Diese Vorsicht war jedoch leider vergebens.

Der Ester bildete wiederum ein zähflüssiges Öl, das im Laufe einiger Tage zu einer hornartigen Masse

erstarrte. Die Erklärung für diese Erscheinung ist darin zu suchen, daß das Atropasäurechlorid sich ganz ungemein leicht polymerisiert. Die Formel bietet ja auch,



wenn sie geschrieben wird, große Ähnlichkeit mit der des Methacrylsäurechlorids:



Auch die Eigenschaft des Atropasäurechlorids, in das beschriebene, dickflüssige Öl überzugehen, entspricht durchaus der bekannten Tatsache, daß die Methacrylsäure beim Stehen (besonders am Licht!) und in Berührung mit Salzsäure sich zu Polymethacrylsäure polymerisiert.

Aus diesen Resultaten folgt die Richtigkeit der Erklärung, daß Atropasäurechlorid sich im freien Zustande besonders bei Gegenwart von Salzsäure leicht polymerisiert. Demnach muß das ursprüngliche Öl als Atropasäurechlorid und die zähflüssige Substanz als polymerisierte Modifikation desselben angesehen werden.

Schließlich gelang es durch Anwendung des Oxychloridverfahrens[1]), zu einem befriedigenden Resultat zu kommen.

II.

Bildung des Atropasäurementhylesters.

Nach dem Oxychloridverfahren wurden 8,5 gr staubtrocknes Natriumsalz mit reichlich, trocknem

1) Ann. **327**, 171.

Benzol übergossen und mit etwas **weniger** als der berechneten Menge Phosphoroxychlorid (3—3 ½ gr) versetzt.

Alsdann wurde zur Vervollkommnung der Chloridbildung das Reaktionsgemisch noch kurze Zeit auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln **gelinde** erwärmt und nach dem Erkalten unter Umschütteln der Lösung 7,8 gr Menthol und 6 gr Pyridin in Benzollösung allmählich zugetropft. Das Reaktionsprodukt wurde dann etwa ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und der Ester isoliert. Er wurde in Äther aufgenommen, gut mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers sorgfältig im Vakuum vom Äther befreit. Da der Atropasäurementhylester selbst im absoluten Vakuum nicht unverändert destilliert werden konnte, da er auch im Dampfstrom nur wenig flüchtig ist, konnte er nicht weiter gereinigt werden.

Eine Analyse des Rohproduktes lehrte jedoch, daß der Atropasäurementhylester in ziemlich reiner Form vorlag:

0,1390 gr Substanz gaben: 0,4040 gr CO_2
0,1180 gr H_2O

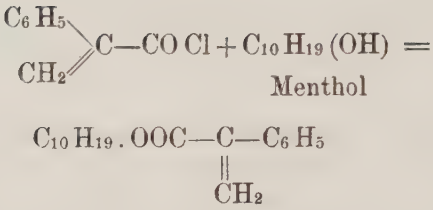
$C_{19}H_{26}O_2$	Berechnet:	Gefunden:
	C 79,64 %	79,20
	H 9,17 %	9,47.

Werdegang des Atropasäurementhylesters:

$$2\ \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!COONa + POCl_3 =$$

$$2\ \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!COCl + NaCl + NaPO_3$$

Chlorid



Atropasäurementhylester.

Der frisch bereitete, rohe Atropasäurementhylester bildet ein gelbliches, leicht bewegliches Öl, das sich polymerisiert und tatsächlich mit der Zeit in eine immer weniger bewegliche Masse umwandelt. Es bot sich in ihm ein Fall dar, die Polymerisation stufenweise zu verfolgen.

Die folgende Zusammenstellung der Polymerisationserscheinungen möge die Übersicht erleichtern:

	frisch bereitet	nach 8 Tagen
Atropasäurementhylester	leicht beweglich	etwas schwerer beweglich
	nach 14 Tagen	nach 1 Monat
Atropasäurementhylester	schwer beweglich	dickflüssig
	nach 1 3/4 Monat	
Atropasäurementhylester	ganz dickflüssig	

Der Atropasäurementhylester ist in Äther, Benzol, sowie in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, fast unlöslich in Wasser.

Er enthielt, wie eine qualitative Prüfung auf Chlor und Phosphorsäure ergab, weder Halogen noch Phosphorsäure.

So ist es denn endlich nach vielen vergeblichen Versuchen gelungen den Atropasäurementhylester darzustellen.

Die drei ausgeführten Polarisationen ergaben folgendes:

Polarisation I.

Gewicht der Substanz:	1,4044
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels:	14,1846
Gewicht des Lösungsmittels:	12,7802

$$p = 9{,}9009$$
$$d^{20} = 0{,}8916$$

Ablesung:

$$\alpha_D = -5{,}38^0$$

daraus berechnet:

$$[\alpha]_D = \mathbf{-60{,}90^0}$$

$$[M]_D = -174{,}18$$

Polarisation II.

Gewicht der Substanz:	1,4066
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels	14,0634
Gewicht des Lösungsmittels:	12,6568

$$p = 10{,}00$$
$$d^{20} = 0{,}8905$$

Ablesung:

$$\alpha_D = -5{,}64^0$$

daraus berechnet:

$$[\alpha]_D = -63{,}33^0$$

$$[M]_D = -177{,}12^0$$

Folgende Polarisation hatte Herr Geheimrat Tollens die Güte auszuführen:

Gewicht der Substanz:	0,8364
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels	8,8919
Gewicht des Lösungsmittels	8,0555

$$p = 9{,}4063$$
$$d^{20} = 0{,}8912$$

Ablesung:

$$\alpha_D = -5{,}438^0$$

Daraus berechnet:

$$[\alpha]_D = -64{,}86^0$$

$$[M]_D = -185{,}49^0$$

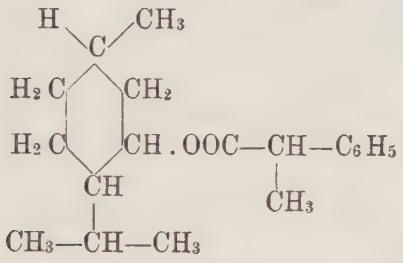
Mittel der Ablesungen:

$$[\alpha]_D = -63{,}03^0$$

$$[M]_D = -178{,}93^0$$

Herrn Geheimrat Tollens möchte ich hier noch einmal dafür meinen Dank aussprechen, daß er mir zu diesen Untersuchungen die Mittel seines Instituts zur Verfügung stellte und mir bei diesen Arbeiten stets ein wohlwollendes Interesse entgegenbrachte.

§ 15. **Hydratropasäurementhylester.**
(Phenmethoäthylsäurementhylester).



a) Darstellung der Hydratropasäure und des zugehörigen Chlorides.

Die Hydratropasäure wurde nach dem Verfahren Fittig und Wurster[1]) durch Reduktion der Atropasäure mittels Natriumalmagan dargestellt. Sie siedete konstant bei 151° unter 14 mm Druck.

Die Darstellung des Chlorides erfolgte dann mit Phosphortrichlorid. Das Hydratropasäurechlorid ist eine unter einem Druck von 12 ½ mm bei 97°—98° siedende, wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit vom charakteristischen Geruch der Säurechloride.

b) Bildung des Hydratropasäurementhylesters.

11,1 gr Menthol und 9 gr Pyridin wurden zusammen in trocknem Benzol gelöst und dann unter Umschütteln der Lösung 12 gr Hydratropasäurechlorid in Benzollösung tropfenweise hinzugefügt.

Nach etwa einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der Menthylester isoliert. Er wurde in

---

1) Ann. **195**, 165.

Äther aufgenommen und sehr sorgfältig über Chlorcalcium getrocknet. Um die Möglichkeit einer teilweisen Inaktivierung durch höhere Temperaturen auf das Geringste zu beschränken, wurde er in einem mit einer Quecksilberluftpumpe erzeugten Vakuum destilliert. Bei der ersten Destillation siedete die Hauptmenge bei $^1/_4$ mm bei ca. 97° (Badtemperatur 112°). Bei der zweiten ließ sich aus dieser ein zwischen 90° und 91° unter $^1/_4$ mm Druck siedendes, farbloses Öl gewinnen.

Der Siedepunkt des reinen Hydratropasäurementhylesters liegt also unter

$^1/_4$ mm Druck bei 90°—91°
(Badtemperatur 110°).

Die Ausbeute an reinem Ester betrug ungefähr 10 gr.

Die Analyse ergab folgendes:

0,1456 gr Substanz gaben: 0,4218 gr CO_2
0,1300 gr H_2O

$C_{19}H_{28}O_2$	Berechnet:	Gefunden:
	C 79,08 %	78,98 %
	H 9,81 %	9,95 %

Der Hydratropasäurementhylester ist eine farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit. Er ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Die Polarisationsbestimmung ergab folgendes:

Gewicht der Substanz:	1,4050 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels:	14,0454 gr
Gewicht des Lösungsmittels:	12,6404 gr

$$p = 10{,}00$$
$$d^{20} = 0{,}9082$$

Ablesung:

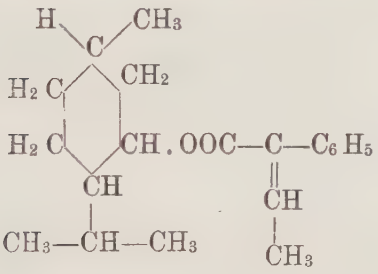
$$\alpha_D = -5^0 37{,}095'$$
$$= -5{,}618^0$$

daraus berechnet:

$$[\alpha]_D = -61{,}85^0$$

$$[M]_D = -178{,}30$$

§ 16. Methylatropasäurementhylester.



I.

Über die Darstellung der Methylatropasäure.

Für die Darstellung der Methylatropasäure kamen zwei Wege in Betracht:

Auf dem ersten wird nach dem Verfahren von O. Dimroth und H. Feuchter[1]) Propionyl-phenylessigester durch Einwirkung von freiem Brom in den α-Brom-propionyl-phenylessigester[2]) übergeführt. Durch

1) Ber. **36**. II. 2238.

2) Daneben bildet sich:
$CH_3-CHBr-CO-CH(C_6H_5)-COOR$
γ-Brom-propionyl-phenylessigester,

Kochen mit Wasser spaltet dieser Kohlenoxyd und Bromwasserstoff ab und geht in den Methylatropasäureester über:

I. $CH_3—CH_2—CO—CH(C_6H_5)—COOR \rightarrow$
$CH_3—CH_2—CO—CBr(C_6H_5)—COOR.$

II. $CH_3—CH\boxed{H}—\boxed{CO}—C\boxed{Br}(C_6H_5)—COOR$
$\rightarrow CH_3—CH{=}C(C_6H_5)—COOR$

Auf dem zweiten Wege kondensiert man nach Oglialoro[1]) Phenylessigsäure und Paraldehyd bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH_2—COOH \\ \quad\;\; C\,O\,H \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5—C—COOH \\ \qquad\;\; \| \\ \qquad\;\; CH \\ \qquad\;\; | \\ \qquad\;\; CH_3 \end{array}$$

Von vornherein schien mir die Methode von Dimroth und Feuchter in theoretischer Hinsicht recht interessant, für die praktische Darstellung wenig aussichtsvoll zu sein. Diese Vermutung wurde brieflich durch Herrn Dr. Theodor Schuchardt, Görlitz bestätigt, der nach dieser Methode gearbeitet hat. Er war so gütig, mir **6 gr** dieser kostbaren Säure zur Verfügung zu stellen und unter anderm folgendes zu schreiben:

---

der durch Kochen mit Wasser in die 1-Phenyl-3-methyl-tetronsäure übergeht:

$$CH_3 . CH\left\langle\begin{array}{l} CO—CH—C_6H_5 \\ \qquad\;\; | \\ O—CO \end{array}\right.$$

1) Gaz. chem. Ital. **15**. (1885) S. 514—516.

„Ganz besonders ist es die Ausbeute, die außerordentlich viel zu wünschen übrig läßt und auch den bescheidensten Ansprüchen nicht genügen kann. So erhielt ich ... aus ca. **300 gr** α-Brom-Propionyl-phenylessigäther nur **6 gr** Methylatropasäure."

Auf den Rat des Herrn Univ.-Professors Dr. Rupe stellteich daher die Methylatropasäure nach der Synthese von Oglialoro dar, die ich hier noch einmal ausführlich beschreibe, da ich sie im Laufe mehrerer Versuche vielfach verändert habe und infolgedessen die Methylatropasäure in befriedigter Ausbeute erhielt, so daß ich sie als Ausgangsmaterial für die nicht ganz leicht zugängliche Äthylphenylessigsäure benutzen konnte[1]).

52 gr sorgfältig getrocknetes phenylessigsaures Natrium und 20—25 gr chemisch reines Paraldehyd wurden mit 100 gr frisch destilliertem Essigsäureanhydrid in einem mit Steigrohr und aufgesetztem Chlorcalciumrohr versehenen Rundkolben kräftig geschüttelt. Bald trat die Umsetzung unter Wärmeentwicklung ein, wobei das Reaktionsgemisch zu einem Krystallbrei erstarrte. Sodann wurde der Kolben im Ölbade 60 Stunden auf 125° erhitzt und durch öfteres Schütteln für eine gleichmäßige Reaktion gesorgt. Nach beendetem Erhitzen wurde das hellbraune Reaktionsprodukt in etwas mehr als ½ Liter Wasser gegossen und eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht. Dabei hinterblieb ein hellbraunes Öl, das nach dem Erkalten teilweise erstarrte und in Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung hinterließ beim Eindampfen ein Öl, aus dem sich bald reichliche Krystallmassen abschieden. Der gesamte Ätherrückstand wurde einige Zeit mit verdünnter

---

1) Vgl. S. 136—138.

Sodalösung erwärmt, und die alkalische Lösung nach dem Abkühlen durch Ausäthern von neutralen Produkten und einigen Schmieren sorgfältig befreit und filtriert. Nachdem das alkalische Filtrat durch Erwärmen auf dem Wasserbade von gelöstem Äther befreit worden war, wurde aus ihm durch Ansäuern mit reiner, verdünnter Salzsäure die Methylatropasäure ausgeschieden und aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Nach zweimaligem Umkrystallisieren bildete die Methylatropasäure glänzende, weiße Nädelchen, die den richtigen Schmelzpunkt 135° zeigten. Nach Dimroth und Feuchter[1]) krystallisierte die Methylatropasäure aus kochendem Wasser in weißen Blättchen vom Schmelzpunkt 135—136°.

Aus 52 gr phenylessigsaurem Natrium betrug die Ausbeute an reiner Methylatropasäure ca. 20 gr.

Das Chlorid der Methylatropasäure wurde in der bekannten Weise mit der berechneten Menge Phosphortrichlorid dargestellt.

II.

Bildung des Methylatropasäurementhylesters.

7,8 gr Menthol und 6—7 gr Pyridin wurden zusammen in trocknem Benzol gelöst und dann unter Umschütteln der Lösung 9 gr Methylatropasäurechlorid in Benzollösung tropfenweise hinzugefügt.

Darauf wurde das Reaktionsprodukt etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, der Ester isoliert und mit Äther aufgenommen. Nach sorgfältigem Trocknen

1) Siehe S. 131—132. Ber. 36. II. 2254—2255. (1903).

über Chlorcalcium und dem Abdestillieren des Äthers, wurde der Ester eine Stunde im Vakuum unter 12 bis 13 mm Druck bei einer Badtemperatur von 120° erwärmt, um die letzten Reste des Äthers und etwa noch vorhandenes Menthol zu entfernen.

Da der Methylatropasäureester wohl kaum im Vakuum unverändert destilliert werden kann, und er auch im Wasserdampfstrom nicht flüchtig ist, so wurde er nicht weiter gereinigt. Die Ausbeute an rohem Ester entsprach fast der Theorie.

Eine Analyse des Rohproduktes lehrte, daß der Methylatropasäureester in ziemlich reiner Form vorlag.

0,1192 gr Substanz gaben: 0,3478 CO_2
0,1060 H_2O

$C_{20}H_{28}O_2$	Berechnet:	Gefunden:
	C 79,92 %	79,61
	H 9,42 %	9,72

Der rohe Methylatropasäurementhylester ist ein gelbliches, ziemlich dünnflüssiges Öl, das sich leicht in Äther, Benzol und Alkohol löst; im Wasser dagegen unlöslich ist.

Die Polarisationsbestimmung ergab folgendes:

Gewicht der Substanz:	1,4546
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels:	14,5438
Gewicht des Lösungsmittels:	13,0892

$$p = 10{,}00$$
$$d^{20} = 0{,}8930$$

Ablesung:

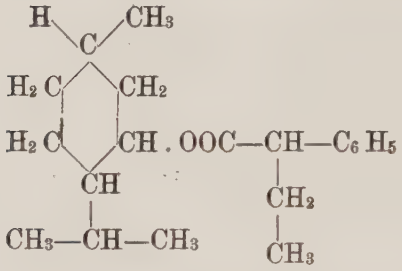
$$\alpha_D = -4{,}12^0$$

daraus berechnet:

$$[\alpha]_D = -46{,}13^0$$

$$[M]_D = -138{,}39^0$$

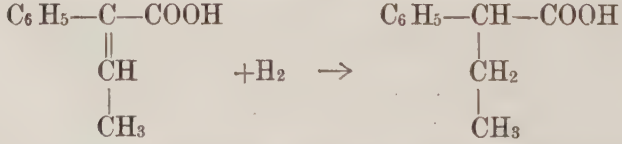
§ 17. Athylphenylessigsäurementhylester.



I.

Über die Darstellung der Äthylphenylessigsäure.

Zur Bereitung der Äthylphenylessigsäure ging ich von der Methylatropasäure[1]) aus, die ich in soda-alkalischer Lösung mittels Natriumamalgam reduzierte:



Die praktische Ausführung geschah folgendermaßen:

Je 8 gr Methylatropasäure wurden mit verdünnter Sodalösung neutralisiert. Dann wurde so lange 3 %iges Natriumamalgam unter vorsichtigem Erhitzen mit kleiner Flamme in kleinen Portionen hinzugefügt, bis eine

1) Vgl. S. 133.

Probe gegen Permanganat in der Kälte beständig war. Es erwies sich als recht vorteilhaft die Reduktion in einem mit Steigrohr versehenen Jenaer-Rundkölbchen auszuführen. Die Dauer der Reduktion betrug etwa 24 Stunden.

Nach beendeter Reaktion wurde die alkalische Lösung von dem Quecksilber abgegossen, mit Wasser versetzt und zur Entfernung etwa noch vorhandener ungesättigter Säure mit 3—4 %iger Kaliumpermanganatlösung so lange behandelt, bis die violett-rote Färbung bestehen blieb. Die Oxydationstemperatur wurde durch sorgfältige Kühlung auf 0° herabgedrückt, um die gesättigte Säure vor Zerstörung zu schützen. Darauf wurde der entstandene Braunstein mit Natriumsulfitlösung und Schwefelsäure in Lösung gebracht und dadurch gleichzeitig die gesättigte Säure in Freiheit gesetzt. Die Äthylphenylessigsäure schied sich in glänzenden, farblosen Blättchen ab. Sie wurde ausgeäthert, mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers durch Fraktionieren unter Atmosphärendruck gereinigt. Die Hauptmenge ging nach zweimaliger Destillation bei 270° über und erstarrte beim Abkühlen zu einer schönen, weißen Krystallmasse, die den Schmelzpunkt 42° zeigte. Das Produkt war in soda-alkalischer Lösung in der Kälte gegen Permanganat beständig.

Die Ausbeute aus 40 gr Methylatropasäure betrug 16,5 gr an reiner Äthylphenylessigsäure und entsprach 41 % der theoretischen.

Neure[1]) hat schon früher die Äthylphenylessig-

---

1) Ann. **250**, 154. Siehe theoretischer Teil, Abschnitt II. S. 67.

säure auf einem andern Wege, nämlich durch Verseifung des entsprechenden Nitrils erhalten.

Die Identität der von mir dargestellten Säure mit der Neure's ergibt sich aus der vollständigen Übereinstimmung der beiderseitigen Eigenschaften. Die Ausbeute Neure's war jedoch eine recht unbefriedigende, hauptsächlich deshalb, weil das Äthylbenzylcyanid[1]) sich schlecht bildet. Ferner fehlt in Neure's Beschreibung der Äthylphenylessigsäure eine immerhin bemerkenswerte Eigenschaft, daß die Säure durch genügend langsames Krystallisieren aus viel Äther in farblosen, durchsichtigen, tafelartigen Krystallen erhalten wird, die einer eingehenden krystallographischen Untersuchung leicht zugänglich sind.

Das Chlorid der Äthylphenylessigsäure wurde in der bekannten Weise mit Phosphortrichlorid dargestellt.

II.

Bildung des Äthylphenylessigsäurementhylesters.

12 gr Menthol und 9—10 gr Pyridin wurden zusammen in trocknem Benzol gelöst und unter Umschütteln der Lösung 14,2 gr Äthylphenylessigsäurechlorid in Benzollösung hinzugetropft.

Nachdem das Reaktionsprodukt eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt worden war, wurde der Ester isoliert und mit Äther ausgeschüttelt. Nun wurde die ätherische Lösung **gründlich** mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Ester eine Stunde im Vakuum unter 12—

1) Ann. **250**, 153. Ann. **250**, 123.

13 mm Druck bei einer Badtemperatur von 120° erwärmt und dann dreimal in einem mit einer Quecksilberluftpumpe erzeugten Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen.

Die Vakuumdestillation ergab im wesentlichen drei Fraktionen: Die erste Fraktion wurde bis 90° unter $^1/_4$—$^1/_{10}$ mm Druck, die zweite zwischen 90° und 92 $^1/_2$° unter $^1/_{10}$—0 mm Druck, die dritte zwischen 98° und 102° unter 0 mm Druck aufgefangen. Aus den beiden letzten vereinigten Fraktionen gelang es den Äthylphenylessigsäurementhylester als ein wasserhelles Öl zu isolieren. Er wurde zwischen 105° und 116° unter $^1/_2$ mm Druck aufgefangen und nochmals fraktioniert. Zwischen 111° und 114° und unter $^1/_2$ mm Druck, gingen ca. 3 gr des Esters über. Die Hauptmenge zeigte den Siedepunkt 112°.

Der Siedepunkt des Äthylphenylessigsäurementhylesters liegt also unter

$^1/_2$ mm Druck zwischen 112°—114°
(Badtemperatur bei 135°).

Die Analyse ergab jedoch einen zu geringen Gehalt an Kohlenstoff.

0,1644 gr Substanz gaben: 0,4758 gr CO_2
0,1520 gr H_2O

$C_{20}H_{30}O_2$	Berechnet:	Gefunden:
	C 79,39 %	78,89 %
	H 10,02 %	10,34 %

Der Äthylphenylessigsäurementhylester ist ein ziemlich dünnflüssiges, wasserklares Öl. Er ist in Äther, Alkohol, Benzol leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Die Polarisationsbestimmung ergab folgendes:

Gewicht der Substanz:	1,2730 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels:	12,7210 gr
Gewicht des Lösungsmittels:	11,4480 gr

$$p = 10{,}00$$
$$d^{20} = 0{,}9487$$

Ablesung:

$$\alpha_D = -2^0 32{,}41'$$
$$= -2{,}54^0$$

daraus berechnet:

$$[\alpha]_D = -\mathbf{26{,}78}^0 \text{ (?!)}$$

$$[M]_D = -80{,}96^0$$

Die dargestellten Menthylester der Phenylessigsäurereihe sind nebst ihren physikalischen Eigenschaften in folgender Tabelle zusammengestellt:

Ester der Phenylessigsäurereihe.

Menthylester der	Schmelzpunkt	Siedepunkt	p	d^{20}	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Phenylessigsäure . .	—	1/4 mm Druck bei ca. 95°	9,9911	0,8888	− 6°01′	− 67,57°	− 185,18°
Atropasäure [1]) . . .	—	—	10,00	0,8905	− 5,64°	− 63,33°	− 177,12°
Hydratropasäure . .	—	1/4 mm Druck 90°—91°	10,00	0,9082	− 5°37,095′	− 61,85°	− 178,30°
Methylatropasäure . .	—	—	10,00	0,8930	− 4,12°	− 46,13°	− 138,39°
Äthylphenylessigsäure	—	1/2 mm Druck 112°—114°	10,00	0,9487	− 2°32,41′	− 26,78°?	− 80,96°
Diphenylessigsäure [2]) .	fest.	—	10,00	0,8935	− 5,96°	− 66,70°	

1) Polarisation II. Siehe auch S. 126 und 127.

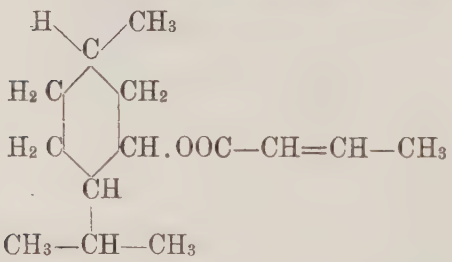
2) Von Herrn cand. phil. Häußler dargestellt und untersucht! Noch nicht veröffentlichte Arbeit!

Abschnitt IV.

Menthylester der Fettsäurereihe.

Die Ester der Fettsäurereihe sind farblose, klare, leicht bewegliche Flüssigkeiten, die sich durch Vakuumdestillation leicht reinigen lassen. Ihre Siedepunkte liegen bei etwa 9—14 mm Druck zwischen 117° und 145°. Sie sind in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

§ 18. Crotonsäurementhylester.



a) Reindarstellung der Crotonsäure.

Die für den Crotonsäurementhylester erforderliche reine Crotonsäure wurde von der Firma Kahlbaum, Berlin bezogen. Die Säure zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Ligroin den richtigen Schmelzpunkt 72°. Trotzdem wurde nach dem Waschen und Trocknen bei der fraktionierten Destillation ein chlorhaltiger Ester gewonnen. Es mußte daher große Sorgfalt auf die Verwendung einer halogenfreien Säure verwandt werden,

denn Walden[1]) hat ja gezeigt, welch' großen Einfluß die Halogene auf das optische Drehungsvermögen haben.

Die Befreiung von Halogen erfolgte am besten in folgender Weise, da das Kochen mit alkoholischem Kali ohne Nutzen war:

Man erhitzt zunächst die Säure etwa eine Stunde mit frisch destilliertem Chinolin, dann schüttelt man das Reaktionsgemisch zur Entfernung des Chinolins mit verdünnter Schwefelsäure gut durch, nimmt sodann die Säure in Äther auf und fraktioniert sie nach dem Trocknen mit Pottasche und dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum. Die Säure siedete konstant unter 10 mm Druck bei 84°—85° (Badtemperatur 117°). Das Destillat erstarrte sehr schnell und schmolz bei 72°.

b) Bildung des Crotonsäurementhylesters.

Ausnahmsweise wurde der Crotonsäurementhylester nach der bekannten Phosphoroxychloridmethode[2]) dargestellt, da zu befürchten war, daß bei der Darstellung des Crotonylchlorids mit Phosphortrichlorid die Säure wiederum Halogen anlagern könnte.

Es wurden 21,6 gr trocknes crotonsaures Natrium mit trocknem Benzol übergossen und mit der berechneten Menge Phosphoroxychlorid etwa eine Viertelstunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde hierzu unter Umschütteln eine Benzollösung von 31,2 gr Menthol und 24 gr Pyridin allmählich zugetropft und das Reaktionsprodukt eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Sodann wurde der Menthylester isoliert und dreimal im Vakuum destilliert. Der

1) Z. f. phys. Chem. **15**, 638.
2) Ann. **327**, 172.

Siedepunkt des analysenreinen Esters lag unter 11 mm Druck bei 134° (Badtemperatur 149°).

Die Reinausbeute betrug 12,5 gr.

Der Crotonsäurementhylester ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich im Wasser schwer löst, sehr leicht dagegen in Benzol, Äther, Petroläther und Alkohol.

Der **reine**, **halogenfreie** Crotonsäurementhylester gab folgende polarimetrischen Werte:

Gewicht der Substanz:	1,4116 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels:	14,3068 gr
Gewicht des Lösungsmittels:	12,8952 gr

$$p = 9{,}8666$$
$$d^{20} = 0{,}8818$$

Ablesung:

$$\alpha_D = -7°55{,}45'$$
$$= -7{,}923°$$

daraus berechnet:

$$[\alpha]_D = \mathbf{-91{,}06°}$$

$$[M]_D = -204{,}19°$$

Der chlorhaltige Crotonsäurementhylester bildet ebenfalls eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 134° unter 10 mm Druck siedet. Eine Polarisationsbestimmung ergab folgendes:

Gewicht der Substanz:	1,5224 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels:	15,2192 gr
Gewicht des Lösungsmittels:	13,6968 gr

$$p = 10{,}00$$
$$d^{20} = 0{,}8830$$

Ablesung:

$$\alpha_D = -6^0 36{,}13'$$
$$= -6{,}60^0$$

daraus berechnet:

$$[\alpha]_D = -74{,}76^0$$

$$[M]_D = -167{,}64^0.$$

Der Crotonsäurementhylester ist schon von Rupe[1]) und Tschugaeff[2]) dargestellt. Rupe gibt bei 14 mm Druck die Siedetemperatur bei 140°—140,5° an. Er findet in alkoholischer Lösung[3]):

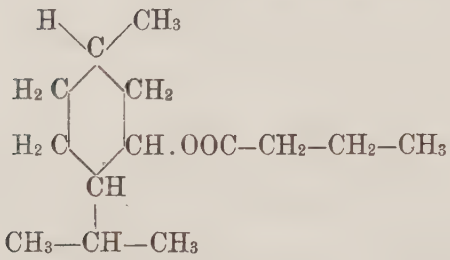
$$d^{20}_4 = 0{,}8022$$
$$[\alpha]_D = -90{,}67^0$$
$$[M]_D = -203{,}1^0.$$

Tschugaeff[4]) gibt für den reinen Ester ohne Lösungsmittel an:

$$d^{20}_4 = 0{,}8325$$
$$[\alpha]_D = -82{,}61^0$$
$$[M]_D = -185^0.$$

1) Ann. **327**, 172.
2) Chem. Zentralbl. 1902, II. 1238.
3) Ann. **327**, 166.
4) Chem. Zentralbl. 1902. II. 1233. Wahrscheinlich war Tschugaeff's Ester nicht ganz halogenfrei.

§ 19. N-Buttersäurementhylester.



a) Darstellung des n-Butyrylchlorids.

Bei der Darstellung des n-Butyrylchlorids wurde die von E. Burcker[1]) angegebene Methode zu Grunde gelegt. Während jedoch Burcker die doppelt berechnete Menge Phosphortrichlorid anwandte, habe ich nur etwas mehr als die berechnete genommen.

Demgemäß wurden 26 gr Buttersäure mit 15 gr Phosphortrichlorid (ber. Menge 13,7 gr!) in Reaktion gebracht. Darauf wurde das Reaktionsprodukt eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erwärmt. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck siedete das Butyrylchlorid bei 101°—102°.

b) Darstellung des n-Buttersäurementhylesters.

29 gr Menthol und 24 gr Pyridin wurden in trocknem Benzol gelöst und dann unter beständigem Umschütteln der Lösung 20 gr Butyrylchlorid in Benzollösung hinzugetropft.

---

1) A. Ch. (5) 26. 468 (Ann. de Chem. et de Phys.)

Das Reaktionsgemisch wurde etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde der Ester isoliert, mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge des Esters ging bei der ersten Destillation unter 13 mm Druck bei 125°—126° über. Nach dreimaliger Destillation siedete der Ester unter 12 1/2 mm Druck ganz konstant bei 126°.

Der Siedepunkt des reinen Buttersäurementhylesters liegt also unter

12 1/2 mm Druck bei 126°
(Badtemperatur 136°—137°).

Die Ausbeute war auch bei diesem Fettsäureester recht gut.

Eine zum Überfluß ausgeführte Analyse lieferte folgende Werte:

0,2558 gr Substanz gaben: 0,6954 gr CO_2
0,2734 gr H_2O

$C_{14}H_{26}O_2$	Berechnet:	Gefunden:
	C 74,26 %	74,12 %
	H 11,68 %	11,84 %

Die Polarisationsbestimmung ergab folgendes:

Gewicht der Substanz:	1,6678 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels:	16,6890 gr
Gewicht des Lösungsmittels:	15,0212 gr

$$p = 9{,}9940$$
$$d^{20} = 0{,}8803$$

Ablesung:

$$\alpha_D = -6^0 12{,}485'$$
$$= -6{,}208^0$$

daraus berechnet:

$$[\alpha]_D = -70{,}56^0$$

$$[M]_D = -159{,}64^0.$$

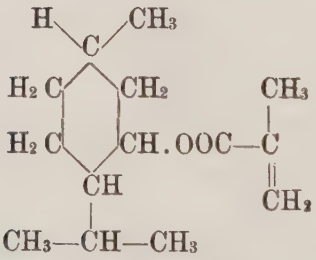
Tschugaeff[1]), der den n-Buttersäurementhylester schon dargestellt hat, gibt bei 15 mm Druck die Siedetemperatur bei 129° an. Er findet für den reinen Ester ohne Lösungsmittel folgende polarimetrischen Werte:

$$d_4^{20} = 0{,}9114$$
$$[\alpha]_D = -69{,}52^0$$
$$[M]_D = -156{,}9^0$$

Rupe[2]) gibt für den reinen Ester in alkoholischer Lösung folgende Werte an:

$$d_4^{20} = 0{,}8008$$
$$[\alpha]_D = -72{,}91^0$$
$$[M]_D = -164{,}7^0.$$

§ 20. Methacrylsäurementhylester.



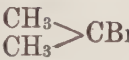
Da der Methacrylsäure die Eigenschaft zukommt sich sehr leicht, besonders in Berührung mit Salzsäure, zu Polymethacrylsäure zu polymerisieren, so wurde der Methacrylsäurementhylester in ähnlicher Weise, wie

1) Ber. 31. I. 364. Chem. Zentralblatt 1898 I. 875.
2) Ann. 327. 164.

Walden[1]) bei der Herstellung des Methacrylsäureamylesters verfuhr, dargestellt.

I.

Darstellung des α-Bromisobuttersäurebromids.

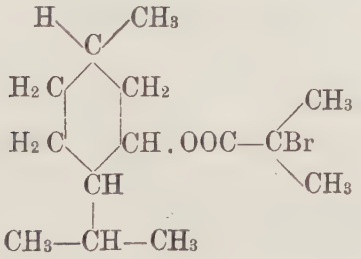


Isobuttersäure wurde im wesentlichen nach einer von Vollhard und Zelinsky[2]) gegebenen Vorschrift bromiert, und das erhaltene α-Bromisobuttersäurebromid unter gewöhnlichem Drucke destilliert. Bei der ersten Destillation ging die Hauptmenge zwischen 162°—168° über; bei einer nochmaligen Destillation lag der Siedepunkt des reinen α-Bromisobuttersäurebromids bei 167°.

Das Bromid ist eine farblose Flüssigkeit. Es hat den typischen Geruch der Säurebromide und reizt die Augenschleimhäute sehr stark.

II.

Darstellung des α-Bromisobuttersäurementhylesters.



Es wurden 78 gr Menthol und 60 gr Pyridin in trocknem Benzol gelöst und dann unter Umschütteln

1) Z. f. phys. Chem. **20**. 1896. S. 574.
2) Ber. **24**. 2209.

der Lösung 115 gr α-Bromisobuttersäurebromid in Benzollösung langsam zugetropft.

Da jedoch die Umsetzung von α-Bromisobuttersäurebromid mit Menthol wesentlich heftiger als bei der Darstellung der anderen Ester verlief, so mußte der Reaktionsverlauf unter zeitweiligem Kühlen des Kolbens gemäßigt werden. Nach etwa 10 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der α-Bromisobuttersäurementhylester isoliert.

Da der reine α-Bromisobuttersäurementhylester weiter kein Interesse bot und seine Zusammensetzung nicht zweifelhaft erschien, so wurde er nach dem Abdestillieren des Äthers ohne weitere Reinigung direkt in den Methacrylsäurementhylester übergeführt.

Der rohe α-Bromisobuttersäurementhylester bildet eine bräunliche, leicht bewegliche Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist.

III.

Darstellung des Methacrylsäurementhylesters aus dem α-Bromisobuttersäurementhylester durch Bromwasserstoffabspaltung.

Der erste Versuch, den α-Bromisobuttersäurementhylester durch Bromwasserstoffabspaltung vermittels Chinolin in den Methacrylsäurementhylester überzuführen, wurde in der Weise ausgeführt, daß der gebromte Ester in das auf etwa 225° (Badtemperatur!) in einem Fraktionskolben erhitzte Chinolin eingetropft, und der entstandene Methacrylsäurementhylester sofort abdestilliert wurde.

Dieses Verfahren hatte den Zweck, den entstehenden Methacrylsäurementhylester möglichst kurze Zeit höheren Temperaturen auszusetzen und so die Möglichkeit einer

teilweisen Inaktivierung durch diese aufs Minimum zu beschränken. Es zeigte sich jedoch leider der Übelstand, daß der Methacrylsäurementhylester sich nur schwer überdestillieren ließ und noch etwas halogenhaltig war.

Aus diesem Grunde wurde späterhin so verfahren, daß der α-Bromisobuttersäurementhylester mit etwa der zwei- bis dreifachen Gewichtsmenge von frisch destilliertem Chinolin langsam erhitzt wurde. Bei etwa 180° trat eine lebhafte Reaktion ein, und das Reaktionsprodukt färbte sich schwarzbraun unter Abscheidung von bromwasserstoffsaurem Chinolin. Sobald die Reaktion aufgehört hatte, wurde durch Erwärmen mit einer kleinen Flamme unter Drahtnetz ein nochmaliges gelindes Sieden auf die Dauer von 15 Minuten veranlaßt. Sodann wurde zur Auflösung des Chinolins die gesamte Reaktionsmasse mit verdünnter Schwefelsäure intensiv geschüttelt und der sich abscheidende, auf der Flüssigkeit schwimmende Methacrylsäurementhylester in Äther aufgenommen. Nach dem Waschen der ätherischen Lösung mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert.

Bei der ersten Destillation siedete der Methacrylsäurementhylester mit nur geringem Vorlauf und wenig Nachlauf unter einem Drucke von 10 mm zwischen 121° und 122°; bei der vierten siedete der Ester konstant bei 125,5° unter 14 mm Druck.

Der Siedepunkt des reinen Methacrylsäurementhylesters liegt also unter

14 mm Druck bei 125,5°
(Badtemperatur 155°).

Der reine Ester war vollkommen halogenfrei. Die Reinausbeute betrug ca. 14—15 gr.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2798 gr Substanz gaben: 0,7668 gr CO_2
0,2746 gr H_2O

$C_{14}H_{24}O_2$	Berechnet:	Gefunden:
	C 74,93 %	74,73 %
	H 10,79 %	10,97 %

Der Methacrylsäurementhylester ist eine leicht bewegliche, wasserklare Flüssigkeit, die im Wasser schwer löslich ist, leicht dagegen in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Petroläther.

Die Polarisationsbestimmung ergab folgendes:

Gewicht der Substanz:	1,3196 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels:	13,1436 gr
Gewicht des Lösungsmittels:	11,8240 gr

$$p = 10{,}04$$
$$d^{20} = 0{,}8819$$

Ablesung:

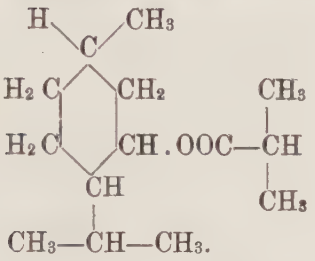
$$\alpha_D = -8^0 7{,}525'$$
$$= -8{,}125^0$$

daraus berechnet:

$$[\alpha]_D = -91{,}76^0$$

$$[M]_D = -205{,}76^0.$$

§ 21. Isobuttersäurementhylester.



a) Darstellung von Isobutyrylchlorid.

Die Darstellung des Isobutyrylchlorids erfolgte unter den gleichen Versuchsbedingungen, wie beim Butyrylchlorid[1]). Es siedete unter gewöhnlichem Druck zwischen 90° und 92°[2]).

b) Bildung des Isobuttersäurementhylesters.

29 gr Menthol und 24 gr Pyridin wurden zusammen in trocknem Benzol gelöst und dann unter Umschütteln der Lösung tropfenweise 20 gr Isobutyrylchlorid in Benzollösung hinzugefügt.

Nach etwa einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der Ester isoliert, ausgeäthert, getrocknet und nach fünfmaliger Fraktionierung unter vermindertem Druck völlig rein gewonnen. Bei der ersten Destillation ging der Isobuttersäurementhylester unter 15 mm Druck bei 122°—123° über, bei der zweiten unter 11 mm Druck bei 113°—115°, bei der dritten unter demselben Druck bei 115°, bei der vierten unter 12 mm Druck zwischen

---

1) Siehe S. 146.
2) Brühl, Ann. d. Chem. **203**, 26.

117°—118°. Bei einer letzten genaueren Destillation siedete der Ester unter 12 mm Druck ganz konstant bei 117,5°.

Der Siedepunkt des reinen Isobuttersäurnmenthylesters liegt also unter

12 mm Druck bei 117,5°
(Badtemperatur 152°—153°).

Die Ausbeute an rohem Isobuttersäurementhylester war fast quantitativ.

Bei der Reinigung des Isobuttersäurementhylesters erwies es sich als recht schwierig ihn frei von Menthol zu erhalten, da die Siedepunkte beider sehr nahe aneinander liegen. Es wurde aus diesem Grunde bei sämtlichen fünf Destillationen einerseits sehr langsam destilliert und anderseits wurden große Vorläufe genommen. Trotzdem muß man es dahingestellt sein lassen, ob der Isobuttersäurementhylester vollkommen mentholfrei ist. — Dennoch glaube ich letzteres annehmen zu dürfen, da das Drehungsvermögen dieses Esters durchaus mit der von der Theorie geforderten Größe übereinstimmt.

Der Isobuttersäurementhylester ist eine farblose, klare, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, aber garnicht im Wasser löst.

Die Polarisationsbestimmung ergab folgendes:

Gewicht der Substanz:	1,5662 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels:	15,5748 gr
Gewicht des Lösungsmittels:	14,0086 gr

$$p = 10{,}05$$
$$d^{20} = 0{,}8801$$

Ablesung:

$$\alpha_D = -6^0 22{,}325'$$
$$= -6{,}372^0$$

daraus berechnet:

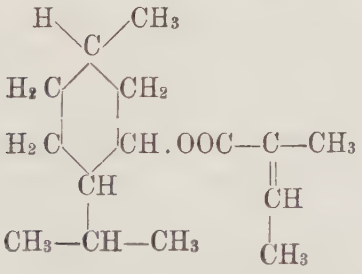
$$[\alpha]_D - 72{,}05^0$$

$$[M]_D = -163{,}02^0$$

Diesen Ester hat schon Tschugaeff[1]) dargestellt, ohne jedoch über dessen Eigenschaften, mit Ausnahme des Drehungsvermögens[2]), Angaben zu machen. Er findet für den reinen Ester ohne Lösungsmittel folgende polarimetrischen Werte:

$$d_4^{20} = 0{,}9062$$
$$[\alpha]_D = -69{,}76^0$$
$$[M]_D = -157{,}7^0$$

§ 22. Angelicasäurementhylester.



a) Darstellung der Angelicasäure.

Die zur Darstellung des Angelicasäurementhylesters angewandte, so überaus kostbare Angelicasäure wurde

1) Chem. Zentralbl. 1902. II. 1238.
2) Chem. Zentralbl. 1902. II. 1238.

anfangs nach den Angaben von E. Blaise[1]) aus dem römischen Kamillenöl dargestellt. Später hatte Herr Dr. E. Blaise, Professor a. d. Universität Nancy, die große Güte, mir ein Quantum reinen Angelicasäureesters zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche! Die reine Angelicasäure siedete entsprechend den Angaben in der Litteratur zwischen 184° und 185° und erstarrte beim Abkühlen zu einer schönen weißen Krystallmasse, die bei 44°—45° wieder schmolz.

b) Darstellung des Angelicasäurementhylesters.

Da zu befürchten war, dass die Angelicasäure wie die Crotonsäure bei der Darstellung des Chlorides mit Phosphortrichlorid leicht Halogen an die doppelte Bindung anlagern könnte, wurde auch der Angelicasäurementhylester nach der von Rupe ausgearbeiteten Oxychloridmethode dargestellt.

12,2 gr staubtrocknes, angelicasaures Natrium wurden mit trocknem Benzol übergossen, mit der berechneten Menge Phosphoroxychlorid (7,67 gr!) versetzt und etwa eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde eine Benzollösung von 15,6 gr Menthol und 12 gr Pyridin langsam hinzugetropft und nach einstündigem Erwärmen der Menthylester isoliert.

Dann wurde der Angelicasäurementhylester in Äther aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers dreimal der fraktionierten Destillation unterworfen, um zu einem durchaus analysenreinen Körper zu gelangen. Bei der ersten Destillation ging die Hauptmenge des Angelicasäurementhylesters

1) Chem. Zentralbl. 1903. I. 1226. Bull. de la Soc. chem. de Paris [3] 29. 330 (1903).

bei 9 mm Druck zwischen 135° und 140° über; bei der zweiten zeigte sich der Siedepunkt des Esters unter 10 mm Druck zwischen 140° und 141° und bei der dritten siedete der Ester unter $10^1/_4$ mm Druck konstant bei 140,5°.

Der Siedepunkt des reinen Angelicasäurementhylesters liegt also unter

$10^1/_4$ mm Druck bei 140,5°
(Badtemperatur 158°).

Die Ausbeute an so gewonnenem, reinen Angelicasäurementhylester betrug 8,5 gr.

Die Analyse ergab folgendes:

0,1412 gr Substanz gaben: 0,3905 gr CO_2
0,1412 gr H_2O

$C_{15}H_{26}O_2$	Berechnet:	Gefunden:
	C 75,56 %	75,40 %
	H 11,00 %	11,19 %

Der Angelicasäurementhylester ist eine farblose, klare, leicht bewegliche Flüssigkeit. Er ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, nur nicht im Wasser.

Die Polarisationsbestimmung ergab folgendes:

Gewicht der Substanz:	1,4044 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels:	14,1920 gr
Gewicht des Lösungsmittels:	12,7876 gr

$$p = 9{,}8957$$
$$d^{20} = 0{,}8826$$

Ablesung:

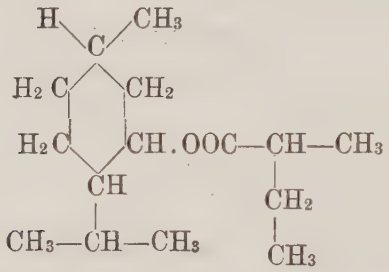
$$\alpha_D = -7^\circ 22{,}2'$$
$$= -7{,}37^\circ$$

daraus berechnet:

$$[\alpha]_D = -84{,}38^0$$

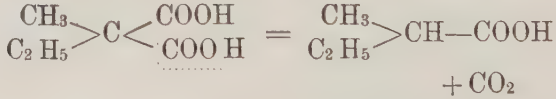
$$[M]_D = -201{,}04^0$$

§ 23. Methyläthylessigsäurementhylester.



a) Darstellung der Mehyläthylessigsäure und des zugehörigen Chlorides.

Die Methyläthylessigsäure wurde nach dem Verfahren von Conrad und Bischoff[1]) dargestellt, nach welchem die Methyläthylmalonsäure durch längeres Erhitzen im Ölbade auf 180° unter Kohlensäureabspaltung in die Methyläthylessigsäure übergeführt wird:



Die Methyläthylessigsäure siedete nach zweimaliger Destillation unter gewöhnlichem Druck zwischen 176° —177°. Conrad und Bischoff geben als Siedepunkt 174°—175° an.

Das Chlorid der Methyläthylessigsäure wurde mit

1) Ann. 204, 151.

Phosphortrichlorid dargestellt. Es siedet unter gewöhnlichem Druck zwischen 115°—116°, ist eine wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit, hat den typischen Fettsäuregeruch und reizt die Augenschleimhäute.

b) **Darstellung des Methyläthylessigsäurementhylesters.**

22 gr Menthol und 16—17 gr Pyridin wurden zusammen in trocknem Benzol gelöst und dann unter Umschütteln der Lösung tropfenweise 17 gr Methyläthylessigsäurechlorid in Benzollösung hinzugegeben.

Sodann wurde das Reaktionsprodukt eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und der Ester isoliert. Er wurde ausgeäthert, getrocknet und nach dem Vertreiben des Äthers unter vermindertem Drucke destilliert. Bei der ersten Destillation ging die Hauptmenge des Esters von 130°—132° unter 11 mm Druck über und zeigte bei 131° einen konstanten Siedepunkt. Nach dreimaliger Destillation siedete der Ester konstant bei 130° unter 9 mm Druck.

Der Siedepunkt des analysenreinen Methyläthylessigsäurementhylesters liegt also unter

9 mm Druck bei 130°
(Badtemperatur 153°).

Die Ausbeute war, wie bei allen Fettsäureestern, recht gut.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,1404 gr Substanz gaben: 0,3868 gr CO_2
0,1488 gr H_2O

$C_{15}H_{28}O_2$	Berechnet:	Gefunden:
	C 74,97 %	75,14 %
	H 11,77 %	11,84 %

Der Methyläthylessigsäurementhylester ist eine farblose, klare, leicht bewegliche Flüssigkeit. Er ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, außer im Wasser.

Die Polarisationsbestimmung ergab folgendes:

Gewicht der Substanz:	1,4060 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels:	14,0440 gr
Gewicht des Lösungsmittels	12,6380 gr

$$p = 10{,}01$$
$$d^{20} = 0{,}8794$$

Ablesung:

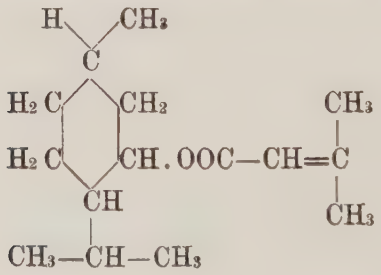
$$\alpha_D = -5^0 37{,}89'$$
$$= -5{,}631^0$$

daraus berechnet:

$$[\alpha]_D = -63{,}97^0$$

$$[M]_D = -153{,}71^0$$

§ 24. **Dimethylacrylsäurementhylester.**



a) Darstellung der Dimethylacrylsäure.

Die Dimetylacrylsäure wurde nach den Angaben von Perkin[1]) bereitet, nach denen man aus α-Bromisovaleriansäureäthylester mit Chinolin in der Hitze Bromwasserstoff abspaltet und den gewonnenen Dimethylacrylsäureester mit methylalkoholischer Kalilauge zur Säure verseift. Es erwies sich jedoch weit vorteilhafter den α-Bromisovaleriansäureester direkt in heißes, in einem Fraktionskölbchen befindliches Chinolin (Ölbad etwa 225°!) in dem Maße einzutropfen, wie der entstehende Dimethylacrylsäureester abdestilliert. Die weitere Verarbeitung erfolgte dann wieder nach Perkin.

Die gewonnene Rohsäure wurde durch Destillation unter Atmosphärendruck gereinigt. Die ersten Anteile gingen bei 160° über, die Hauptmenge siedete zwischen 189° und 196°. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser zeigte dann die Dimethylacrylsäure in schönen, weißen Nadeln den richtigen Schmelzpunkt von 69°.

b) Bildung des Dimethylacrylsäurementhylesters.

Da die Dimethylacrylsäure bei der Darstellung des Chlorides mit Phosphortrichlorid leicht Halogen an die doppelte Bindung anlagern konnte, wurde auch der Dimethylsäurementhylester nach der bekannten Rupeschen Phosphoroxychloridmethode dargestellt.

Es wurden 24,4 gr dimethylacrylsaures Natrium mit trocknem Benzol übergossen, sodann mit der berechneten Menge Phosphoroxychlorid (15,34 gr) versetzt und ungefähr eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erwärmt.

---

1) Journ. Chem. Soc. 69. 1471 (1896).

Nach dem Erkalten wurde eine Benzollösung von 31,2 gr Menthol und 24 gr Pyridin langsam hinzugetropft und nach einhalbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade der Dimethylacrylsäurementhylester isoliert.

Merkwürdigerweise stellte sich nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und dem Abdestillieren des Äthers heraus, daß der Dimethylacrylsäurementhylester Phosphorsäureester enthielt. Er bildete so ein bräunliches, dickflüssiges Öl.

Infolge seiner Eigenschaft, mit Wasserdämpfen, wenn auch nur schwer, flüchtig zu sein, konnte er von den mit Wasserdampf nicht flüchtigen Phosphorsäureestern befreit werden. Der Dimethylacrylsäureester wurde daher der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei er als ein hellgelbes, fast farbloses, leichtes Öl überging. Dieses wurde aus dem Destillate ausgesalzen, ausgeäthert und nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers im Vakuum destilliert.

Es siedete bei den ersten beiden Destillationen unter 12 mm Druck zwischen 144° und 145°. Bei einer dritten unter 13 mm Druck konstant bei 144,5°.

Der Siedepunkt des reinen Dimethylacrylsäurementhylesters liegt also unter

13 mm Druck bei 144,5°
(Badtemperatur 163°—165°)

Die Ausbeute an analysenreinem Ester betrug leider nur 7,5 gr.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1438 gr Substanz gaben: 0,4000 gr CO_2
0,1448 gr H_2O

$C_{15}H_{26}O_2$	Berechnet:	Gefunden:
	C 75,56 %	75,79 %
	H 11,00 %	11,12 %

Der Dimethylacrylsäurementhylester bildet eine schwach gelbgefärbte, fast farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Er ist in Äther, Alkohol, Benzol leicht löslich, fast unlöslich im Wasser.

Die Polarisationsbestimmung ergab folgendes:

Gewicht der Substanz:	1,3522 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels:	13,4982 gr
Gewicht des Lösungsmittels:	12,1460 gr

$$p = 10{,}01$$
$$d^{20} = 0{,}8833$$

Ablesung:

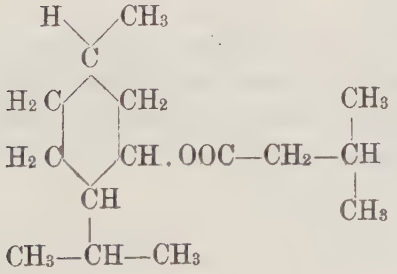
$$\alpha_D = -7^0 50{,}05'$$
$$= -7{,}834^0$$

daraus berechnet:

$$[\alpha]_D = -88{,}60^0$$
$$[M]_D = -211{,}09^0$$

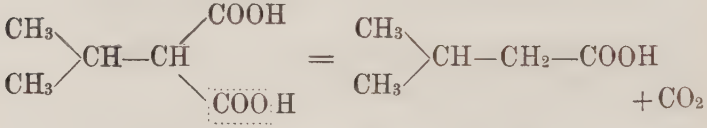
§ 25. **Isopropylessigsäurementhylester.**

(Isovaleriansäurementhylester.)



a) **Darstellung der Isopropylessigsäure und des zugehörigen Chlorides.**

Die Isopropylessigsäure (Isovaleriansäure) wurde nach einer von Conrad und Bischoff[1]) gegebenen Vorschrift aus der Isopropylmalonsäure dargestellt. Diese erhitzte ich so lange im Ölbade auf 180° bis keine Kohlensäure mehr entwich:



Bei der Destillation unter Atmosphärendruck siedete sie nach zweimaliger Destillation konstant bei 175°. Conrad und Bischoff geben die Siedetemperatur bei 174° an.

Das aus der Isopropylessigsäure mit Hilfe von Phosphortrichlorid dargestellte Chlorid bildete eine farblose Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck bei 115° überging.

b) **Bildung des Isopropylessigsäurementhylesters.**

23 gr Menthol und 18 gr Pyridin wurden zusammen in trocknem Benzol gelöst und dann unter Umschütteln der Lösung 18 gr Isopropylessigsäurechlorid in Benzollösung hinzugefügt.

Nach beendeter Zugabe des Chlorides wurde das Reaktionsgemisch noch ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann der Ester isoliert und in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen über Chlor-

1) Ann. **204**, 151.

2) Jahresber. 1880, 738.

calcium und dem Abdestillieren des Äthers wurde er dreimal unter vermindertem Druck fraktioniert. Bei der ersten Destillation ging der Ester unter 9 mm Druck zwischen 130°—132°, die Hauptmenge bei 130° über. Bei der dritten Destillation siedete der Ester unter 9 mm Druck konstant bei 129°, also um ein Grad niedriger als der Methyläthylessigsäurementhylester[1]).

Der Siedepunkt des reinen Isopropylessigsäurementhylesters liegt also unter

9 mm Druck bei 129°
(Badtemperatur 148°).

Die Ausbeute war auch bei diesem Ester eine recht befriedigende.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,0786 gr Substanz gaben: 0,2166 gr CO_2
0,0810 „ H_2O

$C_{15}H_{28}O_2$	Berechnet:	Gefunden:
	C 74,97 %	C 75,06 %
	H 11,76 %	11,57 %

Der Isopropylessigsäurementhylester ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich leicht in Alkohol, Benzol und Äther löst, aber nicht im Wasser.

Die Polarisationsbestimmung ergab folgendes:

Gewicht der Substanz:	1,4328 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels:	14,3148 gr
Gewicht des Lösungsmittels	12,8820 gr

$p = 10{,}00$
$d^{20} = 0{,}8797$

1) Vgl. S. 158.

Ablesung:

$$\alpha_D = -5^0 37{,}9'$$
$$= -5{,}632^0$$

daraus berechnet:

$$[\alpha]_D \quad -64{,}02^0$$

$$[M]_D = -153{,}82^0.$$

Die dargestellten Menthylester der Fettsäurereihe nebst ihren physikalischen Eigenschaften sind zur Erleichterung der Übersicht in folgender Tabelle zusammengestellt [1]).

Bei einem Rückblick auf die im vorhergehenden beschriebenen Resultate kann man sagen, daß die Methode der Menthylesterbildung [2]) durch Einwirkung der Säurechloride auf das Menthol bei Anwesenheit von Pyridin sich im allgemeinen durchaus bewährt hat.

---

1) Vgl. S. 167.

2) Das zur Darstellung der Menthylester benutzte Menthol wurde von der Firma Schimmel & Co., Leipzig bezogen.

Menthylester der	Schmelzpunkt	Siedepunkt unter	p	d^{20}	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Crotonsäure	—	11 mm Druck bei 134°	9,8666	0,8818	−7°55,45′	−91,06°	−204,19°
Buttersäure	—	12½ mm Druck bei 126°	9,9940	0,8803	−6°12,485′	−70,56°	−159,64°
Methacrylsäure . . .	—	14 mm Druck bei 125,5°	10,04	0,8819	−8°7,525′	−91,76°	−205,76°
Isobuttersäure . . .	—	12 mm Druck bei 117,5°	10,05	0,8801	−6°22,325′	−72,05°	−163,02°
Angelicasäure . . .	—	10¼ mm Druck bei 140,5°	9,8957	0,8826	−7°22,2′	−84,38°	−201,04°
Methyläthylessigsäure	—	9 mm Druck bei 130°	10,01	0,8794	−5°37,89′	−63,67°	−153,71°
Dimethylacrylsäure .	—	13 mm Druck bei 144,5°	10,01	0,8833	−7°50,05′	−88,60°	−211,09°
Isopropylessigsäure .	—	9 mm Druck bei 129°	10,00	0,8797	−5°37,9′	−64,02°	−153,82°

Curriculum vitae.

Am 17. Februar 1881 wurde ich, Ernst, Gustav, Adolf Busolt, als Sohn des Universitätsprofessors Dr. G. Busolt und dessen Ehefrau geb. Busolt zu Kiel geboren. Meine Konfession ist die evangelisch-lutherische. Die erste Schulbildung erhielt ich von 1888—97 auf dem Kieler Gymnasium. Als mein Vater 1897 nach Göttingen berufen wurde, trat ich zunächst in die dortige Realschule ein und ging dann von dieser zu der Oberrealschule in Marburg a. d. Lahn über. Ostern 1902 verließ ich diese mit dem Reifezeugnis für Prima. Hierauf studierte ich sechs Semester an der Universität Göttingen und bestand dort das Verbandsexamen. Im Sommersemester 1905 bezog ich die Universität Basel und begann dort im Wintersemester 1905/06 unter Leitung des Herrn Prof. Dr. H. Rupe mit meiner Dissertation, die ich im Wintersemester 1908/09 beendete. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Praktika und Vorlesungen folgender Dozenten:

In Göttingen:

Bendix, Berthold, Fischer, Hilbert, Klein, Kötz, von Könen, Lehmann, Rhumbler, Riecke, Tollens und Wallach.

In Basel:
Ed. Hagenbach-Bischoff, A. Hagenbach, Fischer, Nietzki und Rupe.

Allen meinen hochverehrten Lehrern bin ich zu großem Dank verpflichtet, namentlich aber Herrn Prof. Dr. H. Rupe, der mich nicht nur zu der vorliegenden Arbeit angeregt, sondern auch durchweg meine Studien geleitet und gefördert hat. Auch sei es mir hier noch gestattet Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. Tollens für die vielen wissenschaftlichen Anregungen sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank zu sagen.